

# UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

Mécanisme de Croissance et de dissolution de cristaux de KCl  
sous Charge :

*Apport dans la connaissance des mécanismes d'altération des pierres par les sels*

## THESE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE Paul CEZANNE  
Faculté des Sciences et Techniques  
*Discipline : Géosciences*

présentée et soutenue par **Julie Desarnaud** le 23 novembre 2009

Directeur de Thèse : Alain Baronnet  
Ecole doctorale Sciences de l'Environnement

## JURY

M. Olivier Coussy (rapporteur)  
M. François Martin (rapporteur)  
M. Jean-Didier Mertz (examineur)  
M. Philippe Bromblet (examineur)  
M. Alain Baronnet (directeur de thèse)

## Avant propos

Le recours aux sciences de la matière pour répondre à des problématiques relatives à la connaissance, la conservation ou la restauration des objets du Patrimoine a connu un essor remarquable au XX<sup>ème</sup> siècle. Les œuvres, observées à travers les prismes complémentaires de la physique, la chimie ou la biologie, révèlent leur structure, leur composition, leurs faces cachées mais aussi leur vulnérabilité.

En 2002, la ville de Marseille s'est dotée du premier Centre Interrégional de Conservation et de Restauration du Patrimoine. Le centre rassemble conservateurs et scientifiques autour d'un laboratoire, d'ateliers de restauration et d'un centre de documentation. Il a pour mission première de proposer des solutions aux problèmes de conservation des œuvres appartenant au domaine public.

Les activités spécifiques du laboratoire ont pour objectif non seulement d'assurer la documentation et les études scientifiques préalablement aux travaux de restauration mais également, à travers des programmes de recherches élaborés à partir d'observations de terrain, de mieux comprendre les phénomènes de dégradation et d'améliorer les procédés de traitement dans le sens d'une plus grande innocuité et d'une plus grande durabilité.

J'ai eu le grand plaisir d'être accueillie, dès 2004, par le laboratoire du CICRP dans les anciens locaux de la manufacture des tabacs (Friche de la Belle de Mai, Marseille). Ce fut pour moi l'occasion de participer, avec l'ensemble du personnel du CICRP, à une aventure enrichissante tant sur le plan humain qu'intellectuel. Je tiens ici à remercier chacun des membres du CICRP pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée pendant ces années.

C'est donc dans des conditions particulièrement agréables que j'ai été amenée à me pencher sur l'un des programmes de recherche du CICRP. Je me dois d'exprimer ici ma sincère reconnaissance à Philippe Bromblet, ingénieur de recherche et Jean-Marc Vallet, directeur du laboratoire, qui m'ont confié ce sujet et témoigné de leur confiance. Je tiens aussi à les remercier pour leur patience dans les nombreuses et difficiles relectures du manuscrit.

Je tiens à remercier tout particulièrement Sébastien AZE post-doctorant au CICRP, pour ces conseils, son soutien et les nombreuses relectures de mon manuscrit.

Au CINaM, Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille, je tiens à remercier Alain Baronnet dont les connaissances m'ont beaucoup apporté tout au long de cette étude. Je tiens également à remercier Olivier Grauby, pour son aide tant sur le plan expérimental que pour ces nombreuses et précieuses relectures du manuscrit.

Mon travail au CINaM a été grandement facilité par l'assistance exemplaire de Serge Nietzsche et de Damien Chaudansson, du service de microscopie électronique. Je tiens à remercier Francis Quintric pour m'avoir gentiment prêté le laboratoire photo pour y installer mes expériences. Je tiens à remercier vivement Stéphane Veessler pour toutes les discussions et les conseils scientifiques à propos de la croissance cristalline en solution. Un grand merci à Jean-Pierre Astier pour tous les secrets de la microscopie à force atomique.

Un grand merci aux filles, pour le soutien moral et à Romain Grossier pour toutes ces discussions scientifiques qui sont loin d'être terminées.

A l'université de Provence, je remercie Mr Roger Notonier et Mr Alain Tonetto pour leur aide et leur connaissance du microscope électronique environnemental.

Au centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), je tiens à remercier JJ Ezrati pour m'avoir accueilli et expliqué l'utilité de la microscopie chromatique à champs étendu.

Je tiens à remercier la région Provence Alpes Côte d'Azur qui a financé cette thèse pendant 3 ans.

Enfin je tiens à remercier Olivier Coussy (Université Paris-Est) et François Martin (Université de Paul Sabatier Toulouse) qui ont accepté d'assumer le difficile rôle de rapporteur et de participer au jury de soutenance, ainsi que Jean-Didier Mertz (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques).

... et un grand merci à mes parents, mon frère, mes amis qui m'ont supporté (dans tous les sens du terme) pendant ces années.

## Objectifs

La dégradation des roches par la cristallisation des sels solubles (principalement les chlorures, les nitrates et les sulfates) est connue depuis longtemps. La cristallisation des sels est mise en cause dans l'altération des monuments historiques en conduisant à différents types de dégradation tel que la désagrégation granulaire et la desquamation (fine ou en plaque).

Malgré une large bibliographie existant sur le sujet (plutôt qualitative que quantitative), le ou les mécanismes mis en jeu sont encore mal connus. Actuellement, le mécanisme le plus utilisé afin d'expliquer les dégradations est la *pression de cristallisation*. Ce mécanisme est basé sur un concept beaucoup plus ancien ; la *force linéaire de cristallisation*. Ce concept est né d'études expérimentales réalisées entre la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> et la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle par différents scientifiques. Un cristal serait capable, lors de sa croissance, de repousser un poids. Ces résultats obtenus dans des conditions expérimentales peu contrôlées, avec un appareillage de mesure ancien et présentant des défauts, sont en contradiction avec les grands principes de la croissance cristalline. Le projet de recherche présenté ici se propose donc :

- De reproduire rigoureusement les expériences de Correns et Steinborn (1939-1949) avec des appareils de précision et en contrôlant les paramètres environnementaux, afin d'estimer la pertinence du concept de force linéaire de cristallisation ;

- D'évaluer l'influence des différents paramètres environnementaux sur les cinétiques de la réaction (température, humidité relative, sursaturation de la solution, contrainte imposée) sur le comportement des cristaux.

La première partie de ce mémoire a pour objectif de définir le contexte et la problématique de cette étude. On s'intéressera dans un premier temps, aux grands principes actuels de la croissance cristalline. Après une revue des expériences réalisées entre la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> et la première moitié du XX<sup>ème</sup> et la mise en place du concept de force linéaire de cristallisation, sont présentés les modèles théoriques récents, basés sur la force linéaire de cristallisation à partir desquels la dégradation par les sels est expliquée.

Dans la seconde partie, est décrit le protocole mis en place permettant le contrôle rigoureux des paramètres tels que la température, l'humidité relative ainsi que des mesure de précision *in-situ* et *ex-situ* de la variation de taille des cristaux.

Les expériences de Correns et Steinborn ont été reproduites à faibles sursaturations dans des conditions expérimentales contrôlées afin d'étudier le comportement d'un cristal de KCl sous charge (troisième partie). L'influence de la sursaturation de la solution (quatrième partie) et de la charge imposée (cinquième partie) sur le comportement global d'un cristal de KCl a pu être mise en évidence.

A l'issue de ce travail, la pertinence du concept de force linéaire (et pression) de cristallisation dans la dégradation des roches par la cristallisation du chlorure de potassium a été étudiée.

# Sommaire

<i>Avant propos</i>	
<i>Objectifs</i>	
<i>Index des illustrations</i>	
<i>Index des Tableaux</i>	

## ***I. Le concept de force linéaire de cristallisation ..... 14***

<b>I.1 Principes de la croissance cristalline .....</b>	<b>16</b>
I.1.1 La sursaturation, force motrice de la cristallisation en solution .....	16
I.1.2 Propriétés et forme de croissance et d'équilibre d'un cristal .....	18
I.1.3 Mécanismes de croissance des faces d'un cristal .....	19
I.1.4 Les paramètres influençant la croissance cristalline .....	22
<b>I.2 Mise en évidence expérimentale de la force de cristallisation : les expériences anciennes .....</b>	<b>24</b>
I.2.1 Croissance d'un cristal non contraint par une charge : Laval (1853) et Taber (191..) .....	25
I.2.2 Croissance d'un cristal contraint par une charge .....	25
I.2.3 Les expériences contradictoires : Absence de toute force de cristallisation lors de la croissance d'un cristal. ....	30
I.2.4 Synthèses des expériences .....	35
<b>I-3 Les modèles et les développements théoriques récents .....</b>	<b>41</b>
<b>I-4 Conclusion : Force de cristallisation, pression de cristallisation.....</b>	<b>44</b>

## ***II. Matériel et Méthodologie ..... 48***

<b>II.1 Matériels.....</b>	<b>48</b>
II.1.1 Choix du cristal de KCl .....	48
II.1.2 Propriétés du chlorure de potassium.....	50
II.1.3 Les cristaux de KCl utilisés .....	53
II.1.4 Etat de surface des cristaux utilisés .....	53
II.1.5 La photoélasticimétrie .....	55
<b>II.2 Caractérisation des cristaux : mesures physiques globales.....</b>	<b>56</b>
II.2.1 Variation de dimension et mesure .....	56
II.2.2 Variation de poids.....	60
<b>II.3 Caractérisation des cristaux : Observation des états de surface .....</b>	<b>60</b>
II.3.1 Observation qualitative des états de surface par microscopie .....	60
II.3.2 Etude quantitative de la variation des états de surface : la microscopie à force atomique .....	64
<b>II.4 Mode opératoire et mise en place du dispositif expérimental de croissance du cristal contraint .....</b>	<b>73</b>
II.4.1 Obtention de la sursaturation de la solution par évaporation .....	73
II.4.2 Expériences de croissance de cristaux en solution .....	74



### ***III Reproduction des expériences de Correns avec du Chlorure de potassium : Croissance en solution d'un cristal de KCl contraint ..... 88***

<b>III.1 Expérience de croissance en solution des cristaux grossièrement clivés sous charge .</b>	<b>88</b>
III.1.1 Variation du poids des cristaux .....	88
III.1.2 ..... Variation de la dimension horizontale des cristaux selon [100] et [010]	89
III.1.3 Comportement du cristal dans la direction verticale [001] .....	92
III.1.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux grossièrement clivés. ....	100
<b>III.2 Rôle de l'état de surface .....</b>	<b>104</b>
III.2.1 Variation du poids des cristaux .....	104
III.2.2 Comportement du cristal dans les directions [100] et [010] non contraintes .....	104
III.2.3 Comportement des cristaux dans la direction [001].....	106
<b>III.3 Discussion des expériences de croissance de cristaux sous charges .....</b>	<b>116</b>
III.3.1 Comportement des faces latérales des cristaux sous charge .....	117
III.3.2 Comportement du cristal dans la direction de la charge .....	118
III.3.3 Résultats expérimentaux et équation de Correns .....	123

### ***IV Effet de la sursaturation de la solution ..... 126***

<b>IV.1 Gain de poids des cristaux sous différentes conditions de sursaturation .....</b>	<b>126</b>
<b>IV.2 Comportement des cristaux selon la direction horizontale [100].....</b>	<b>127</b>
<b>IV.3 Comportement des cristaux dans la direction [001] .....</b>	<b>130</b>
IV.3.1 Variation de la hauteur des cristaux .....	130
IV.3.2 Etat de surface de la face sommitale (001) .....	131
IV.3.3 Variation de l'état de surface de la face basale ( $00\bar{1}$ ).....	138
IV.3.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux. ....	145
<b>IV.4 Bilan de l'influence de la variation de sursaturation de la solution sur le comportement d'un cristal sous charge .....</b>	<b>147</b>
IV.4.1 Influence de la vitesse d'évaporation sur la sursaturation relative finale	147
IV.4.2 Influence de la sursaturation sur le gain de poids des cristaux. ....	147
IV.4.3 Comportement des faces latérales des cristaux en fonction de la sursaturation des solutions .....	148
IV.4.4 Comportement des cristaux dans la direction [001] de la charge en fonction de la sursaturation.....	150

## ***V. Croissance et dissolution d'un cristal contraint verticalement à 20°C et 80% d'humidité relative : Effet de la charge imposée et des vibrations de l'environnement..... 157***

<b>V.1</b>	<b>Expérience de croissance de cristaux non contraints mécaniquement.....</b>	<b>159</b>
V.1.1	Variation de poids des cristaux .....	159
V.1.2	Variation des dimensions du cristal suivant les trois directions, [100], [010], [001] .....	160
<b>V.2</b>	<b>Expérience de croissance de cristaux soumis à de faibles charges .....</b>	<b>162</b>
V.2.1	Force imposée sur la face basale de chaque cristal .....	162
V.2.2	Variation du poids des cristaux .....	162
V.2.3	Variation des dimensions des cristaux. ....	164
V.2.4	Etat de surface de la face sommitale (001) et basale (00 $\bar{1}$ ) .....	166
V.2.5	Influence de la force imposée sur la croissance des cristaux. ....	168
<b>V.3</b>	<b>Un cristal est-il capable de se mettre lui-même sous contrainte ? .....</b>	<b>169</b>
V.3.1	Un cristal est-il capable de se mettre sous contrainte par l'approche d'une de ces faces ? .....	169
V.3.2	Un cristal est-il capable de se mettre sous contrainte par l'approche d'une de ces arêtes? .....	172
<b>V.4</b>	<b>Situation de non équilibre et Vibrations .....</b>	<b>177</b>
V.4.1	Situation de non équilibre : Variation de la hauteur du cristal.....	177
V.4.2	Effet de la présence de vibrations sur le comportement du cristal dans la direction de la charge.....	180
<b>V.5</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>181</b>

<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b>	<b><i>183</i></b>
<b><i>Bibliographie</i></b>	<b><i>188</i></b>
<b><i>Annexes</i></b>	<b><i>195</i></b>

# Index des illustrations

Figure I-1: Représentation schématique de l'expérience réalisée par Lavalley en 1853.	25
Figure I-2: Représentation schématique de la croissance d'un cristal d'alun de chrome (tirée de Taber 1916).	25
Figure I-3: Représentation schématique des expériences de Becker et Day (1905).	26
Figure I-4 : Schéma de la croissance d'un cristal contraint tiré de Becker et Day (1905)	26
Figure I-5 : Représentation schématique du montage expérimental de Correns et Steinborn (tirée de Correns & Steinborn, 1939)	30
Figure I-6 : Relation entre pression de cristallisation et sursaturation.	30
Figure I-7: Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day avec une charge de 190g (1916)	31
Figure I-8: Représentation schématique de l'expérience de Bruhns et Mercklenburgs (1913).	34
Figure I-9 : Pression de cristallisation du sulfate de sodium en fonction de la sursaturation relative, graphique adapté de Flatt et al., 2007.	40
Figure I-10 : Pression de cristallisation de l'alun de potassium calculée pour une solution idéale (1), pour une solution où l'activité est calculée avec l'approche de Pitzer (2), selon Correns (3) (tirée de Flatt et al., 2007)	40
Figure I-11 : Schéma du modèle défini par Scherer (2000). Les contraintes circonférentielles $\sigma_\theta$ provoquent la rupture du matériau	42
Figure I-12 : Représentation schématique du modèle de Scherer (2004) d'un cristal confiné entre les parois du pore pendant une phase d'évaporation ; seules les faces contraintes du cristal sont en contact avec la solution.	43
<hr/>	
Figure II- 1: Vue à la loupe binoculaire des plaquettes, aiguille et agglomérats de NaCl obtenus dans les expériences de croissance en solution de NaCl à 50% d'humidité relative à 20°C.	49
Figure II- 2: Vue à la loupe binoculaire du cristal dendritique de NaCl obtenu dans les expériences réalisées à 20°C et 60% d'humidité relative.	49
Figure II- 3: Vue en à la loupe binoculaire des cristaux de KCl obtenus à 80% d'humidité et 20°C après 67.h	49
Figure II- 4: Vitesse de croissance R du KCl en fonction de la sursaturation relative $\sigma$ à 40°C. La courbe a (pointillés) représente les valeurs expérimentales et courbe b (ligne droite), les valeurs extrapolées. (tirée de Haneveld, 1971)	51
Figure II- 5 : Variation de la vitesse de croissance du cristal de KCl en fonction de la vitesse de la solution pour une sursaturation donnée (tirée des résultats expérimentaux de König & Emons, 1987).	51
Figure II- 6: Solubilité du KCl en fonction de la température (Mullins, 1972).	53
Figure II- 7: Macrophotographie d'un cristal grossièrement clivé	54
Figure II- 8: Macrophotographie d'un cristal poli	54
Figure II- 9: Macrophotographie d'un cristal parfaitement clivé	54
Figure II- 10: Représentation schématique du cristal et de ces faces indexées.	54
Figure II- 11: Vue au microscope polarisant avec polariseur et analyseur croisés du cube de plexiglas sous faible contrainte	56
Figure II- 12 : Vue au microscope polarisant avec polariseur et analyseur croisés du cube de plexiglas sous forte contrainte	56
Figure II- 13: Comparateur de mesure avec son support	57
Figure II- 14 : Représentation du maillage des 49 points de mesures réalisés au comparateur.	57
Figure II- 15 : Macrophotographie de la face latérale et des mesures faites tous les 2mm (à gauche) et le tableau des résultats obtenus par imagerie (à droite)	58
Figure II- 16 : Représentation schématique du type de mesures réalisé sur les cristaux. Mesures ex-situ entre englobant deux faces : pied à coulisse en bleu, mesures ponctuelles ex-situ : comparateur en rouge, Mesure ponctuelle in-situ : Palpeur incrémental.	59
Figure II- 17: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face sommitale du cristal de KCl après 2 minutes de dissolution à	61
Figure II- 18: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face sommitale du cristal de KCl après 2 minutes de dissolution à	61
Figure II- 19 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face sommitale du cristal de KCl après 92h de croissance à 75% d'humidité relative.	62
Figure II- 20 : Représentation schématique de la face basale après expérience. Surcroissance en retrait (cas n°1), surcroissance en relief (Cas n°2).	62
Figure II- 21: Représentation des différentes interactions se produisant sous le faisceau d'électrons primaires au microscope électronique à balayage.	63

Figure II- 22: Préparation des échantillons observés en microscopie électronique à balayage après 300h d'expérimentation.	63
Figure II- 23: Principe de fonctionnement du microscope à force atomique	65
Figure II- 24 : Système utilisé au CINA M : Microscope à force atomique Nanoscope III, Veeco	65
Figure II- 25: Exemple d'un profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM 60*60µm (à droite) d'un cristal parfaitement clivé avant expérience	66
Figure II- 26 : Exemple d'un profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM 60*60µm (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 2 minutes de dissolution dans une solution de sursaturation relative $\sigma = -0,01$	67
Figure II- 27: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM 60*60µm de la face (001) d'un cristal de KCl après 2 minutes de dissolution dans une solution de sursaturation relative $\sigma = -0,02$	67
Figure II- 28: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 2mm de dissolution dans de l'eau distillée pure.	68
Figure II- 29 : Rugosité quadratique moyenne relative en fonction de la sursaturation relative de la solution après 2 minutes de dissolution. (0 représente l'état initial du cristal avant expérience).	69
Figure II- 30: Largeur des sillons en fonction de la sursaturation de la solution. (0 représente l'état initial du cristal avant expérience)	69
Figure II- 31: Profondeur des sillons en fonction de la sursaturation de la solution. (0 représente l'état initial du cristal avant expérience)	69
Figure II- 32: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 16h de croissance.	70
Figure II- 33: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 92h de croissance.	71
Figure II- 34 : Rugosité quadratique en fonction du temps de croissance par évaporation (HR= 80% et T=20°C)	72
Figure II- 35 : Exemple de variations de l'humidité relative et de la température lors de l'expérience CGC1.80%	75
Figure II- 36: Représentation Schématique du montage expérimental d'un cristal contraint par une charge	77
Figure II- 37: Photo du montage expérimental pour l'étude d'un cristal en croissance contraint par une charge	77
Figure II- 38: Variation cumulée de la hauteur du cristal CGC1.80% et de la plaque de verre ( $\Delta z_{cp}$ ) en fonction du temps.	78
Figure II- 39 : Variation cumulée de la hauteur du cristal et de la plaque de verre ( $\Delta z_{cp}$ ). Variation de la hauteur de la plaque de verre et du cristal corrigée de la variation de hauteur de la charge ( $\Delta z_{T1}$ ). Exemple du cristal CGC2.80%	78
Figure II- 40: Montage expérimental afin d'évaluer le fluage du cristal.	79
Figure II- 41: Fluage d'un cristal clivé de KCl sous l'effet de la charge imposée (valeurs brutes et régression polynomiale)	79
Figure II- 42 : Variation de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) du cristal CGC2.80% corrigée du fluage ( $\Delta z_{T2}$ ) et de la variation de hauteur de la plaque de verre ( $\Delta z_{T1}$ ) et courbe corrigée de ( $\Delta z_{T1}$ )	80
Figure II- 43: Variations de l'humidité relative (courbe bleue) et de la température (courbe rouge) pendant l'expérience réalisée sur le cristal CP2 à 80% d'humidité relative La variation de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) du cristal CP2 est représentée par la courbe noire.	80
Figure II- 44 : Variations brutes de hauteur du cristal et de la plaque de verre ( $\Delta z_{cp}$ ), variations de la plaque de verre et de l'appareillage ( $\Delta z_{T1}$ ) et variation de la hauteur du cristal seul ( $\Delta z_c$ ).	81
Figure II- 45: Augmentation de la hauteur du cristal	82
Figure II- 46: Diminution de la hauteur du cristal	82
Figure II- 47: Equilibre, aucune variation de hauteur du cristal	82
Figure II- 48: Macrophotographie du cristal de KCl suspendu immergé dans une solution saturée (T=20°C, HR=80%, 300h d'expérimentation).	83
Figure II- 49 : Macrophotographie du cristal de KCl posé au fond d'un bécher et immergé dans une solution saturée (T=20°C, HR=80%, 300h d'expérimentation).	83
Figure II- 50: Représentation schématique du dispositif expérimental d'un cristal	83
Figure II- 51: Représentation schématique du premier dispositif mis en place (en haut) et du second dispositif (en bas). L'expérience est réalisée à 80% et 20°C	84
Figure II- 52 : Représentation schématique de la sortie du cristal. A,B,C sortie sans aucune précaution et formation de microcristaux sur les faces du cristal. D, E, F sortie en utilisant un film de paraffine évitant la formation de microcristaux.	85

Figure III- 1: Variation du bilan massique (M) en fonction de la sursaturation ( $\sigma$ ) relative finale de la solution pour une croissance sous contrainte des CGC à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ après 300h d'expérimentation	89
Figure III- 2: Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ).	89
Figure III- 3: Macrophotographie de la face latérale (010) avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ).	90
Figure III- 4: Macrophotographie de la face latérale ( $\bar{1}00$ ) avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ).	90
Figure III- 5: Macrophotographie de la face latérale ( $0\bar{1}0$ ) avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ).	90
Figure III- 6: Représentation schématique du faciès final des cristaux grossièrement clivés après 300h d'expérimentation (les plans 0 donnent la position initiale des faces (010) et (100) du cristal.	91
Figure III- 7: Vue en microscopie photonique de la partie supérieure de la face latérale (010) du cristal CGC1.80% en lumière réfléchie.	91
Figure III- 8 : Vue en microscopie photonique de l'arête de la base de la face latérale (010) du cristal CGC1.80% en lumière réfléchie.	91
Figure III- 9: Variation de la vitesse de croissance du cristal selon [010] en fonction de la hauteur du cristal CGC1.80% après 300h d'expérimentation, mesures des variations de largeur réalisées par imagerie.	92
Figure III- 10: Hauteur du cristal CGC.1 80% mesurée in situ à l'aide d'un palpeur incrémental pendant les 300h d'expérimentation, corrigée du fluage et des variations dues à l'appareillage.	93
Figure III- 11 : Vue au microscope photonique de la marque faite sur la face latérale par faisceau d'électrons.	94
Figure III- 12: Schéma des zones marquées sur les faces latérales par faisceau d'électrons.	94
Figure III- 13: Macrophotographie de la face sommitale du cristal CGC1 contrainte, avant expérience (a) et après expérience (b) ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR}=80\%$ 300h d'expérimentation).	95
Figure III- 14: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie des gradins avant expérience (a) et après expérience (b) au centre de la face sommitale du cristal CGC1. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR}=80\%$ 300h d'expérimentation). Les rayures visibles sur l'image b ont été faites lors de la manipulation du cristal après expérience.	95
Figure III- 15 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1.	96
Figure III- 16 : Macrophotographie de la face basale contrainte du cristal CGC1 avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR}=80\%$ ).	97
Figure III- 17: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face basale du cristal CGC1 avant expérience (à gauche) et après 300 h d'expérimentation (à droite) ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR}=80\%$ ).	97
Figure III- 18 : Représentation schématique de la zone observée en microscopie électronique à balayage	98
Figure III- 19 : Vue partielle de la face basale du cristal CGC1.80% en électrons secondaires après 300h d'expérimentation (a) et après traitement de cette image en fausse couleur (b) (bleu=face basale originelle, rouge = surcroissance)	98
Figure III- 20 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et les profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1.	99
Figure III- 21: Variations corrigées de la hauteur des cristaux grossièrement clivés obtenues in-situ à l'aide d'un palpeur incrémental pendant 300h ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ $\text{HR}= 80\%$ ).	101
Figure III- 22 : Vitesse de dissolution des cristaux grossièrement clivés dans le premier régime en fonction de la hauteur maximale de la macrorugosité de surface (gradins).	102
Figure III- 23 : Représentation schématique de l'interface entre la charge et la face contrainte des cristaux CGC1, CGC3, CGC4, CGC5 (Modèle 1), entre la face contrainte du cristal CGC2 (Modèle 2) et entre la face contrainte des cristaux CGC6 et CGC7 (Modèle 3) au début de l'expérience (Cas de la face sommitale).	103
Figure III- 24 : Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal CP3 avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ) ;	105
Figure III- 25 : Macrophotographie de la face latérale du cristal CPC1 avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ).	106
Figure III- 26: Variations de la hauteur du cristal CP3 et du cristal CPC1 mesurées in situ ( $T=20^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR}= 80\%$ ) pendant la durée expérimentale, corrigée des variations dues au fluage et à l'appareillage.	106
Figure III- 27 : Macrophotographie de la face sommitale du cristal CP3.80% avant expérience (a) et après (b) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $\text{HR} = 80\%$ ).	108
Figure III- 28 : Macrophotographie de la face sommitale du cristal CPC2.80% avant (à gauche) et après (à droite) expérience	108

Figure III- 29 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CP3.	109
Figure III- 30 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (bas Gauche) et après (bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CPC1.	110
Figure III- 31 : Vue en microscopie électronique à balayage du centre de la face basale de CP3 après expérience	111
Figure III- 32 : Vue en microscopie électronique à balayage de l'arête de la face basale de CP3 après expérience à 90° par rapport à l'image précédente	111
Figure III- 33 : Vue en microscopie photonique d'un bord de la face basale du cristal CPC3.80% avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite).	112
Figure III- 34 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CP3.	112
Figure III- 35 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CPC1.	113
Figure III- 36 : Variations corrigées de la hauteur des cristaux polis et parfaitement clivés obtenues in-situ à l'aide d'un palpeur incrémental pendant 300h ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR= 80%) ;	114
Figure III- 37 : Bilan massique des cristaux CGC, CP et CPC en fonction de la sursaturation de la solution ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR=80% après 300h d'expérimentation)	117
Figure III- 38 : Représentation schématique de la dissolution du sommet et de la croissance de la base du cristal en fonction du gradient vertical concentration et de la charge.	118
Figure III- 39 : Modèles de structure d'interface entre la charge et le sommet du cristal d'après den Brock (1998) et Alcantar et al., 2003: a) modèle du « thin film », b) modèle de « grain boundary » et c) modèle « islands channels »	120
Figure III- 40: Variation de la hauteur des cristaux en fonction de la hauteur maximale des gradins avant expérience après 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ HR= 80%).	120
Figure III- 41: Vitesse de dissolution des cristaux grossièrement et parfaitement clivés dans le premier régime en fonction de la hauteur des gradins présents sur les faces contraintes.	121
Figure III- 42 : Variation de la hauteur des cristaux grossièrement clivés (CGC) et parfaitement clivés (CPC) en fonction du temps	122
Figure III- 43: Variation théorique de la pression de cristallisation pour le KCl en fonction de la sursaturation relative d'après l'équation de la Correns	123
Figure IV- 1: Calcul de la vitesse de croissance du cristal CGC1.sat selon [100] en fonction de la hauteur du cristal après 300h d'expérimentation réalisé par imagerie sur le faciès final du cristal ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).	129
Figure IV- 2 : Calcul de la vitesse de croissance du cristal CGC1.60% selon [100] en fonction de la hauteur du cristal après 300h d'expérimentation réalisé par imagerie sur le faciès final du cristal ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR= 60%).	129
Figure IV- 3 : Calcul de la vitesse de croissance du cristal CGC1.40% selon [100] en fonction de la hauteur du cristal après 300h d'expérimentation réalisé par imagerie sur le faciès final du cristal ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR =40%).	129
Figure IV- 4 : Hauteur des cristaux CGC1.sat, CGC1 60% et CGC1.40% mesurée in-situ à l'aide d'un palpeur incrémental pendant les 300h d'expérimentation, corrigée du fluage et des variations dues à l'appareillage ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).	130
Figure IV- 5: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face sommitale du cristal CGC1.sat avant (a) et après 300h d'expérimentation (b) ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ).	131
Figure IV- 6 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. Sat ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).	132
Figure IV- 7: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face sommitale du cristal CGC1.60% avant expérience (a) et après 300h d'expérience (b) ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ HR = 60%)	133
Figure IV- 8 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. 60%. ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ HR = 60%)	134
Figure IV- 9: Vue en microscopie photonique en lumière transmise d'un angle de la face (001) avant expérience (a) et après expérience (b) du cristal CGC1.40%. ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ HR = 40%)	135
Figure IV- 10 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience du cristal CGC1. 40%. Exemples de profils de microrugosité de la surface de la face sommitale du cristal CGC1.40% avant (à gauche) et après expérience (à droite). ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ HR = 40%).	136

Figure IV- 11 : Variation de la largeur moyenne des sillons de la face sommitale des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative finale de la solution. ....	137
Figure IV- 12 : Variation de RMS de la face sommitale des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative finale de la solution. ....	137
Figure IV- 13 : Variation de la profondeur moyenne des sillons de la face sommitale des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative finale de la solution. ....	137
Figure IV- 14: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du bord de la face basale du cristal CGC1.Sat avant (a) et après 300h d'expérimentation (b) (T= 20°C). ....	138
Figure IV- 15 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience ( à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. Sat. (T=20°C). ....	139
Figure IV- 16 : Vue en microscopie photonique d'un angle de la face basale(001) avant (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1.60% (T=20°C HR =60%) ....	140
Figure IV- 17 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas gauche) et après (bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. 60%. (T=20°C HR = 60%). ....	141
Figure IV- 18 : Vue en microscopie photonique du bord de la face basale du cristal CGC1.40% avant (a) et après expérience (b). (T= 20°C HR = 40%) ....	142
Figure IV- 19 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience ( à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. 40%. (T=20°C HR = 40%) ....	143
Figure IV- 20 : Variation de la largeur moyenne des sillons des faces basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative de la solution. ....	144
Figure IV- 21 : Variation de la RMS des faces basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative de la solution. ....	144
Figure IV- 22 : Variation de la profondeur moyenne des sillons des faces basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative de la solution. ....	144
Figure IV- 23 : Hauteur des cristaux grossièrement clivés CGCsat, CGC60% et CGC40% obtenues in-situ à l'aide d'un palpeur incrémental pendant 300h, corrigées des variations dues au fluage et de l'appareillage (T= 20°C). ....	146
Figure IV- 24 : Sursaturation relative finale en fonction de l'humidité relative dans l'enceinte (T = 20°C). _	147
Figure IV- 25 : Bilan massique de tous les cristaux grossièrement clivés en fonction de la sursaturation relative finale des solutions (T = 20°C, 300h d'expérimentation) ....	148
Figure IV- 26 : Croissance de la base des faces latérales des cristaux des expériences réalisées à 80%, à 60% à 40% et à saturation en fonction de la sursaturation. ....	149
Figure IV- 27 : Vitesse de croissance de la base des faces latérales (v) en fonction de la sursaturation de la solution ( $\sigma$ ). ....	149
Figure IV- 28 : Variation de la largeur du sommet des faces latérales en fonction de la sursaturation de la solution. ....	150
Figure IV- 29 : Variation finale de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) des cristaux en fonction de la sursaturation relative finale ( $\sigma$ ) après 300h d'expérimentation (T = 20°C). ....	151
Figure IV- 30 : Variation de la vitesse de dissolution des cristaux dans le premier régime en fonction de la sursaturation relative finale de la solution (T = 20°C). ....	152
Figure IV- 31: Variation de la vitesse de dissolution dans le second régime en fonction de la sursaturation relative (T = 20°C) ....	152
Figure IV- 32 : Flux de diffusion du soluté dissous par rapport à la sursaturation relative finale (T = 20°C). ....	152
Figure IV- 33 : Variations théoriques de la pression de cristallisation pour le KCl en fonction de la sursaturation relative d'après l'équation de la Correns. En rouge , les sursaturation déterminée dans les expériences réalisées à 40%, 60%, 80% et à saturation. ....	153
Figure V- 1: Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal CS1.80% avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation (T = 20°C HR =80%). (le fil de nylon est visible sur la face observée).....	160
Figure V- 2 : Macrophotographie de la face latérale (010) du cristal CS1.80% avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation (T= 20°C HR=80%). (le fil de nylon est visible sur la face observée).....	160
Figure V- 3 : Variation de la vitesse de croissance du cristal selon [010] en fonction de la hauteur du cristal CS1 après 300h d'expérimentation (T=20°C HR = 80%). ....	161
Figure V- 4 : Variation du bilan massique des cristaux en fonction de leur hauteur initiale.....	163
Figure V- 5: Faciès des cristaux C2mm, C4mm, C6mm, C8mm, C10mm avant expérience. ....	164
Figure V- 6: Faciès des cristaux C2mm, C4mm, C6mm, C8mm, C10mm après 300h d'expérience (T = 20°C et RH = 80%). ....	164

Figure V- 7 : Variations des dimensions du cristal selon [100]et [010] en fonction de la force imposée sur la face basale des cristaux après 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ HR = 80%).	165
Figure V- 8 : Variations des dimensions du cristal selon [001] en fonction de la force imposée sur la face basale des cristaux après 300h ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ HR = 80%).	165
Figure V- 9: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée de la face sommitale du cristal C.10mm après 300h d'expérience ( $T=20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%).	166
Figure V- 10: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée d'un angle de la face basale du cristal C10mm après 300h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR=80%).	167
Figure V- 11 : Représentation schématique de la zone observée en microscopie électronique à balayage	167
Figure V- 12 : Vue partielle de la face basale du cristal C10mm en électrons secondaires après 300h d'expérimentation (a) et après traitement de cette image en fausse couleur (b) (bleu= face basale originelle et rouge = surcroissance des faces latérales).	167
Figure V- 13 : Variations de la largeur des cristaux en fonction de la force imposée sur la face basale ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR = 80%).	168
Figure V- 14 : Variations de la hauteur des cristaux en fonction de la force imposée sur la face basale ( $T=20^{\circ}\text{C}$ HR = 80%).	168
Figure V- 15 : Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal CTP1 avant (à gauche) et après (à droite) 2000h d'expérimentation ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%).	170
Figure V- 16 : Augmentation de la hauteur du cristal CTP1 dans la direction [001] mesurée in-situ pendant 2000h à $T = 20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%.	171
Figure V- 17 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée du centre de la face sommitale du cristal CTP1 après 2000h d'expérimentation.	171
Figure V- 18 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée de l'arête de la face sommitale du cristal CTP1 après 2000h d'expérimentation.	171
Figure V- 19 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée du centre de la face basale du cristal CTP1 après 2000h d'expérimentation.	172
Figure V- 20: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée de l'arête de la face basale originelle après 2000h d'expérimentation.	172
Figure V- 21 : Schéma de la variation du faciès cristallin (haut), en noir faciès avant expérience en rouge après expérience du cristal CTP3. Macrophotographie du faciès cristallin (bas), avant (a) et après (b) 1150 h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ et HR =80%).	174
Figure V- 22 : Augmentation de la taille du cristal CTP3 selon [110].	175
Figure V- 23 Macrophotographie de l'arête du cristal CTP3 avant (a) et de la face (110) après (b) 1150h d'expérimentation ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%).	175
Figure V- 24 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée de l'arête avant (a) et du centre de la face après (b) 1150 h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%).	176
Figure V- 25 : Macrophotographie de la face (110) du cristal CTP3 reposant au fond du bécher avant (a) et après (b) 1150h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%).	176
Figure V- 26 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchiée du centre de la face basale avant (a) et après (b) 1150 h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ et HR = 80%).	177
Figure V- 27 : Variation de hauteur de la face du cristal CTP1 lorsque la face est parallèle à la charge (en rouge) et variation de hauteur lorsque l'arête du cristal CTP3 est parallèle à la charge en bleu. La position finale de la plaque de verre est indiquée dans les deux expériences.	177
Figure V- 28 : Hauteur du cristal CGC8.80% mesurée in-situ à l'aide d'un palpeur incrémental pendant les 1157h d'expérimentation corrigée du fluage et des variations dues à l'appareillage ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ , HR = 80%).	179



# Index des tableaux

Tableau I- 1: Croissance (+) ou non (-) des cristaux d'alun de potassium en fonction des faces cristallographiques contraints et de la nature de la charge (tiré de Correns & Steinborn, 1939).	30
Tableau II- 1: Caractéristiques du cristal de chlorure de potassium (*Corrigé du Handbook of Chemistry 76th Edition (1986), *webmineral.com)	50
Tableau II- 2 : Dimensions du cristal CGC2.80% avant expériences selon [100], [010] et [010] mesurées avec un pied à coulisse, un comparateur et par imagerie.	58
Tableau II- 3 : Tableau récapitulatif des techniques utilisées pour les mesures de hauteur et de largeur des cristaux. En gras, les mesures présentées dans les chapitres suivants.	59
Tableau II- 4 : Exemples de pesée et de calcul du poids du cristal CGC1.80%.	60
Tableau II- 5: Profondeur moyenne, largeur moyenne des sillons et RMS moyenne de la surface des cristaux balayés après deux minutes dans une solution de sursaturation $\sigma$ à -0,01, -0,02 et dans l'eau distillée $\sigma = -\infty$	68
Tableau II- 6: Variation de la profondeur moyenne, de la largeur moyenne des marches et de la rugosité quadratique (RMS) moyenne de la surface des cristaux balayés après 16 heures et 92 heures de croissance dans une enceinte à 75% d'humidité relative.	71
Tableau II- 7: Humidité relative des différentes solutions salines en fonction de la température (Greenspan, 1977)	74
Tableau III- 1: Variations au bout de 300h du poids des cristaux grossièrement clivés sous charge et de la sursaturation ( $\sigma$ ) de la solution à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ .	88
Tableau III- 2: Variations des largeurs du cristal CGC1.80% selon [100] et [010] après 300h ( $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ ) mesurées par imagerie.	91
Tableau III- 3 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC1.80%.	96
Tableau III- 4 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur, profondeur, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitales des cristaux grossièrement clivés.	99
Tableau III- 5 : Caractéristiques des variations de la profondeur et de la largeur des sillons et de la rugosité quadratique de la surface des faces sommitales et basale du cristal CGC1.80% après 300h d'expérimentation à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ .	100
Tableau III- 6: Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux grossièrement clivés ( $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{HR} = 80\%$ ).	101
Tableau III- 7: Variation de hauteur maximale de gradins des cristaux grossièrement clivés ( $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{HR} = 80\%$ ).	102
Tableau III- 8: Variation du poids des cristaux polis et parfaitement clivés sous charge au bout de 300h d'expérimentation et de la sursaturation ( $\sigma$ ) de la solution à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ .	104
Tableau III- 9: Variations des largeurs des cristaux CP3 et CPC1 selon [100] après 300h d'expérimentation à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ .	105
Tableau III- 10 : Caractéristique des régimes de dissolution des cristaux CP3 et CPC1 ( $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{HR} = 80\%$ , 300h d'expérimentation).	107
Tableau III- 11 : Variation de la profondeur moyenne et de la largeur moyenne des sillons et de la RMS de la face sommitale des cristaux CP3 et CPC1 après 300h d'expérimentation à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ .	110
Tableau III- 12 : Variation de la profondeur moyenne et de la largeur moyenne des sillons et de la RMS de la face basale des cristaux CP3 et CPC1 après 300h d'expérimentation à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 80\%$ .	114
Tableau III- 13 : Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux parfaitement clivés ( $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{HR} = 80\%$ , 300h d'expérimentation).	115
Tableau III- 14 : Caractéristiques de dissolution des cristaux polis ( $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{HR} = 80\%$ , 300h d'expérimentation).	116
Tableau III- 15 : Variation relative de la hauteur des gradins des faces contraintes pendant la durée expérimentale (300h).	116
Tableau IV- 1: Variations au bout de 300h du poids des cristaux grossièrement clivés sous charge et de la sursaturation ( $\sigma$ ) de la solution à $T = 20^\circ\text{C}$ .	127
Tableau IV- 2 : Variations des largeurs des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40%, et après 300h d'expérimentation ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) mesurée par imagerie	127
Tableau IV- 3 : Variation de la surface des faces sommitales et basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%, CGC1.40% après 300h d'expérimentation à $T = 20^\circ\text{C}$ .	128

Tableau IV- 4 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC1.Sat.	132
Tableau IV- 5 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC.60%.	133
Tableau IV- 6 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC1.40%.	135
Tableau IV- 7 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face basale du cristal CGC1.sat.	138
Tableau IV- 8 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face basale du cristal CGC1.60%.	140
Tableau IV- 9 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face basale du cristal CGC1.40%.	142
Tableau IV- 10 : Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux grossièrement clivés CGC1 sat et CGC60% (T=20°C).	146
Tableau IV- 11 : Surpression théorique nécessaire pour empêcher la croissance des cristaux dans la direction [001] de la contrainte en fonction de la sursaturation de la solution. Les calculs ont été faits à partir des équations de Correns (1949), Flatt (2002) et Steiger (2006) données dans le chapitre I.	154
Tableau V- 1 : Variations au bout de 300h du poids des cristaux grossièrement clivés suspendus et de la sursaturation relative $\sigma$ de la solution (T=20°C et HR = 80%).	159
Tableau V- 2 : Variations des dimensions du cristal CS1.80% selon [100], [010] et [001] après 300h d'expérimentation (T=20°C HR = 80%)	161
Tableau V- 3 : Force imposée sur la face basale de chaque cristal	162
Tableau V- 4: Variation du poids des cristaux et de la sursaturation finale après 300h d'expérimentation (T=20°C HR=80%).	162
Tableau V- 5: Variation de largeur à la base des cristaux selon [100] et [010] et variation de hauteur des cristaux selon [001] après 300h d'expérimentation (T=20°C et HR=80%)	165
Tableau V- 6: Variations au bout de 2000h du poids des cristaux et sursaturation relative finale de la solution (T= 20°C et HR = 80%)	169
Tableau V- 7 : Variation des dimensions du cristal CTP1 selon [100], [010] et [001] après 2000h (T=20°C, HR = 80%).	170
Tableau V- 8 : Variations au bout de 1150h du poids et de la sursaturation relative finale de la solution (T= 20°C HR = 80%)	173
Tableau V- 9 : Variation des dimensions du cristal CTP3 selon [100], [010] $[\bar{1}10]$ après 1150h (T=20°C, HR = 80%).	174
Tableau V- 10 : Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux CGC1.80% et CGC8.80% (T = 20°C, HR = 80%)	181



***Première Partie : Le concept de force linéaire de  
cristallisation***

## ***I. Le concept de force linéaire de cristallisation ..... 14***

<b>I.1 Principes de la croissance cristalline .....</b>	<b>16</b>
I.1.1 La sursaturation, force motrice de la cristallisation en solution .....	16
I.1.2 Propriétés et forme de croissance et d'équilibre d'un cristal .....	18
I.1.3 Mécanismes de croissance des faces d'un cristal .....	19
I.1.4 Les paramètres influençant la croissance cristalline .....	22
<b>I.2 Mise en évidence expérimentale de la force de cristallisation : les expériences anciennes .....</b>	<b>24</b>
I.2.1 Croissance d'un cristal non contraint par une charge : Laval (1853) et Taber (191..) ..	25
I.2.2 Croissance d'un cristal contraint par une charge .....	25
I.2.3 Les expériences contradictoires : Absence de toute force de cristallisation lors de la croissance d'un cristal. ....	30
I.2.4 Synthèses des expériences .....	35
<b>I-3 Les modèles et les développements théoriques récents .....</b>	<b>41</b>
<b>I-4 Conclusion : Force de cristallisation, pression de cristallisation.....</b>	<b>44</b>

## I. Introduction

L'altération des matériaux sous l'action de sels solubles (ci-après désigné par sel) est un phénomène connu depuis l'antiquité. Herodote parlant de la Vallée du Nil disait « les sels exsudent du sol en telle quantité qu'ils affectent même les pyramides » (traduction de Selincourt, 1972). Cependant, ce n'est qu'au XIX<sup>ème</sup> siècle que ce type d'altération devint un sujet d'études et d'investigations scientifiques. Elles vont se développer à partir du début du XX<sup>ème</sup> siècle et aboutir à une série d'hypothèses et de modèles quant aux probables mécanismes mis en jeu.

Depuis quelques décennies, de nombreux travaux ont montré que la cristallisation des sels dans l'eau est un important facteur d'altération des matériaux poreux (pierres, mortiers, bétons etc). Elle est considérée comme la principale cause de dégradation des monuments et du mobilier en pierre (Evans, 1970, Winckler & Singer, 1972, Price, 1996).

Cette altération n'est pas propre à la pierre dans l'architecture. En effet, les sels semblent aussi jouer un rôle dans le développement de phénomènes géomorphologiques tels que l'alvéolisation (Mustoe, 1982) et les tafonis (Bradley *et al*, 1978). Ils contribueraient à la production de débris de roches surtout dans les régions désertiques (Goudies, 1997 ) et les régions côtières (Mottershead, 1982).

Le mécanisme par lequel la dégradation intervient fait encore débat (des synthèses bibliographiques ont été réalisées par Duttlinger & Knöfel, 1993, Charola, 2000, Doehne, 2002 et Price, 1996), même si on attribue la dégradation à la capacité de ces phases minérales à développer une pression de cristallisation. Cette pression pourrait atteindre plusieurs mégapascals (Winckler & Singer, 1972) et dépasser la résistance mécanique des pierres (Muttoni & Croset, 2004). Ce concept de pression de cristallisation est né d'études expérimentales réalisées entre la fin de XIX<sup>ème</sup> et le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle qui sont développées ci-après.

Ces notions se concilient difficilement avec les principes de la croissance cristalline tels qu'ils sont connus actuellement et que nous allons rappeler brièvement au préalable.

### I.1 Principes de la croissance cristalline

#### I.1.1 La sursaturation, force motrice de la cristallisation en solution

Une solution liquide est un système binaire constitué d'un soluté (substance à cristalliser) dissout dans un solvant (substance dans laquelle le soluté est plus ou moins soluble).

La solubilité  $S(T)$  d'une substance est la fraction molaire de soluté à l'équilibre thermodynamique avec les cristaux dans la solution à la température  $T$  :

$$x(\text{soluté}) = \frac{n(\text{soluté})}{[n(\text{soluté}) + n(\text{solvant})]} = C_{eq} = S(T) \quad (1)$$

Avec  $n$  (soluté) le nombre de moles de soluté,  $n$  (solvant) le nombre de moles de solvant.

La solubilité est, en général, une fonction croissante de la température, de la forme :

$$S(T) = \exp \left[ \left( \frac{-\Delta H_{(diss)}}{RT} \right) + \left( \frac{\Delta S_{(diss)}}{R} \right) \right] = C_{eq} \quad (2)$$

avec  $\Delta H_{(diss)}$  et  $\Delta S_{(diss)}$  respectivement les enthalpie et entropie de dissolution.

La croissance cristalline en solution est un exemple de transition de phase. Une phase stable, le cristal, croissant au détriment d'une phase instable (désordonnée) la solution.

La force motrice de la transition est la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  entre les deux phases:

$$\Delta\mu = \left[ \left( \frac{d\Delta G}{dn} \right) \right]_{T,P} \quad (3)$$

où  $\Delta G$  est la variation de l'enthalpie libre de la transformation, et  $n$  le nombre de molécules du soluté.

La différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  entre deux phases est appelée degré de dépassement (sursaturation) d'une phase par rapport à l'autre.

Lorsque  $\Delta\mu = 0$  il y a équilibre entre les deux phases de taille infinie.

Lorsque  $\Delta\mu > 0$ , la phase ayant le potentiel chimique le plus petit croît au détriment de l'autre, jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'équilibrent ( $\Delta\mu = 0$  condition d'équilibre chimique entre les deux phases).

La sursaturation d'une solution peut être obtenue de diverses manières dont les deux plus courantes sont :

- Par évaporation du solvant : Lorsque la pression partielle\* de vapeur d'eau dans l'air est inférieure à la pression de vapeur saturante♦ de la solution liquide et que celle-ci est elle-même inférieure à la pression totale ambiante, une partie des molécules d'eau du solvant passe dans la phase gazeuse.
- Par refroidissement de la solution : En effet, la solubilité d'une phase cristalline est dépendante de la température selon l'équation (2).

Dans le cas de la cristallisation en solution par évaporation, à la pression atmosphérique ( $P_0$ ) et à température constante ( $T_0$ ), avant que l'évaporation ne commence, le cristal est en équilibre avec une solution de concentration  $C_{eq}$  à  $T_0$ , le potentiel chimique d'une molécule de soluté dans le cristal  $\mu_{(K)}(T_0)$  est égal au potentiel chimique d'une molécule de soluté dans la solution saturée  $\mu_{(C_{eq})}(T_0)$

$$\mu_{(K)}(T_0) = \mu_{(C_{eq})}(T_0) \quad (4)$$

Lorsque la concentration de la solution augmente par évaporation, le potentiel chimique de la solution de concentration  $C$ ,  $\mu_{(l)}(T_0)$ , augmente par rapport au potentiel chimique de la solution initiale de concentration  $C_{eq}(T_0)$ . La force motrice de cristallisation s'écrit donc:

$$\Delta\mu = \mu_{(l)}(T_0) - \mu_{(K)}(T_0) \quad (5)$$

$$\text{Avec} \quad \mu_{(K)} = \mu_{(C_{eq})}(T_0) \quad (6)$$

---

\* La pression partielle de vapeur est la contribution relative de la vapeur à la pression totale de l'air.

♦ La pression de vapeur saturante est la pression de vapeur maximale que l'air peut supporter à l'équilibre. Elle augmente avec la température.

Soit 
$$\Delta\mu = \mu_{(l)} - \mu_{(C_{eq})} > 0 \quad (7)$$

Où  $C$  est la concentration de la solution ayant augmenté par évaporation

En assimilant activités et concentrations\* :

$$\mu = R T_0 \ln (C) \quad (8)$$

Soit

$$\Delta\mu = R T_0 . \ln \left( \frac{C}{C_{eq}} \right) \quad (9)$$

$R$  étant la constante des gaz parfaits et  $T_0$  la température en Kelvin. On définit généralement la sursaturation par une grandeur sans dimension  $\beta$  (le degré de sursaturation) :

$$\beta = \frac{C}{C_{eq}} \quad (10)$$

La sursaturation relative s'écrit sous la forme : 
$$\sigma = \left( \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \right) = \beta - 1 \quad (11)$$

La sursaturation est la force motrice de la croissance. Elle représente un écart à l'équilibre tel que la concentration en sel dans la solution est supérieure à sa solubilité (Si  $\beta > 1$ ,  $\sigma < 1$ ).

Si  $\beta > 1$  alors  $\Delta\mu > 0$  : la concentration  $C$  de la solution sera supérieure à la solubilité ( $C_{eq}$ ) du cristal. Ce dernier va croître diminuant la concentration de la solution, permettant le retour à l'équilibre du système fermé.

Si  $\beta < 1$  alors  $\Delta\mu < 0$  : la concentration  $C$  de la solution sera inférieure à la solubilité ( $C_{eq}$ ) du cristal. Ce dernier va se dissoudre, augmentant la concentration  $C$  de la solution afin de revenir à l'état d'équilibre, si le cristal est de dimension suffisante.

### **I.1.2 Propriétés et forme de croissance et d'équilibre d'un cristal**

Un cristal est une phase solide ordonnée construite à partir d'une maille élémentaire reproduite de façon identique à elle-même dans les trois directions de l'espace. En d'autres termes, les atomes constituant un cristal sont parfaitement localisés dans des sites cristallographiques. Le matériau est donc caractérisé par un ordre à la fois à courte distance (configuration reproductible aux premiers voisins) et à longue distance (translations périodiques du motif atomique) et par une anisotropie de certaines de ses propriétés. Cela signifie que dans un cristal, il existe au moins une propriété qui dépend de la direction dans laquelle elle est mesurée<sup>♦</sup>. Le motif atomique répété constitue l'unité de croissance ou un multiple entier de celle-ci. Dans tous les cas, l'unité de croissance est stœchiométrique et électriquement neutre.

Le cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple, des faces de cube et d'octaèdre dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme. L'empilement des unités de croissance à la surface des cristaux permet leur croissance. En effet, la croissance cristalline correspond à

---

\* L'assimilation ne peut se faire que si la concentration est faible car la solution peut être considérée comme idéale. Si la concentration de la solution est trop importante, il est plus correct d'utiliser l'activité ( $a$ ) de la solution.  $a = \gamma C$  où  $\gamma$  est le coefficient d'activité.

♦ Contrairement à une phase amorphe désordonnée comme le verre



l'augmentation du volume cristallin par apport de matière à sa surface. Elle s'effectue à partir des faces par leur avancement parallèlement à elles-mêmes. Il en résulte un polyèdre de croissance qui constitue le faciès cristallin.

La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès où intervient le développement relatif des faces entre elles.

La forme de croissance du cristal ne comporte que les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente (Boistelle, 1985). La forme de croissance dépend de facteurs cinétiques. La forme d'équilibre au contraire dépend de facteurs purement thermodynamiques.

Cette forme d'équilibre répond à la condition de Curie-Gibbs:

$$\sum_i S_i \gamma_i = \text{minimum} \quad (12)$$

Où  $S_i$  est la surface de la face  $i$ , et  $\gamma_i$  énergie de surface de la face  $i$ . L'énergie de surface est dépendante de l'orientation à cause de l'anisotropie du cristal. Deux faces cristallographiques d'indice de Miller (hkl) différents (et non équivalentes par symétrie cristalline) auront donc des valeurs différents de  $\gamma$  notées  $\gamma_{(hkl)}$ .

La forme d'équilibre du cristal peut se retrouver grâce à l'expression de Gibbs-Thomson et du théorème de Wulff selon lequel quelque soit la sursaturation, toutes les faces  $i$  doivent respecter la condition :

$$\frac{\Delta\mu}{V_c} = \frac{\gamma_i}{h_i} \quad (13)$$

$h_i$  représentant les distances du centre du cristal aux faces  $i$  considérées. Ainsi, parmi les faces  $i$  possibles, ce sont celles qui ont la plus faible énergie de surface qui sont le plus développées sur la forme d'équilibre.

### **I.1.3 Mécanismes de croissance des faces d'un cristal**

Lors de la croissance des faces d'un cristal, il peut y avoir des variations par rapport à la morphologie d'équilibre du cristal. Il y a possibilité de relâchement des distances centrales  $h_i$  des faces sous l'influence de différents facteurs internes (défauts cristallins) et/ou externes (flux nutritifs) au cristal, soit de tout facteur modifiant la symétrie de cristallisation par rapport à la symétrie cristalline.

La structure interne d'un cristal va déterminer une large part de la vitesse de croissance des faces car elle impose à chaque face une structure superficielle précise. Comme les faces ont des orientations différentes par rapport au réseau cristallin il est évident que non seulement les structures superficielles, mais aussi les liaisons qu'elles contiennent, vont être différentes.

#### **I.1.3.1 Classification structurale des faces cristallines**

La théorie des PBC («Periodic Bond Chains»), permet de retrouver les structures superficielles des faces à partir de la recherche des chaînes de liaisons fortes dans les cristaux (Hartman, 1963 et Hartman, 1973). Elle permet aussi de classer les faces cristallines en trois grands groupes :

Les faces F (flat), qui contiennent au moins deux chaînes de liaisons fortes non parallèles. Il y a nécessité de formation de couches cristallines nouvelles pour la croissance normale à ces faces. Les mécanismes de croissance possibles appartiennent aux mécanismes dits couche par couche (croissance par germination bidimensionnelle par îlots ou croissance spirale).

Ces faces planes (pauvres en sites de croissance) ont les vitesses de croissance les plus lentes. Elles sont ainsi souvent les seules à délimiter le faciès et donc à conditionner la croissance cristalline.

Les faces S (stepped) elles contiennent une chaîne de liaisons fortes. Elles sont appelées faces à marches. Elles ont davantage de sites de croissance que les faces F et croissent donc plus rapidement, rangée par rangée.

Les faces K (Kinked) sont rugueuses, et très riches en sites de croissance. Elles ont des vitesses de croissance très grandes et croissent de manière anarchique.

Ainsi,  $R_K > R_S \gg R_F$  est l'ordre des vitesses de croissance décroissantes des faces K, S, F, liées elles-mêmes à l'abondance décroissante des crans d'intégration des unités de croissance sur chaque type de face.

Les faces F étant les plus lentes de toutes, ce sont elles qui apparaissent normalement sur la forme de croissance du cristal. Leur mécanisme de croissance est donc important à détailler.

### **I.1.3.2 Cinétiques de croissance des faces**

La croissance couche par couche se fait par addition et extension de couches successives, grâce aux unités de croissance qui viennent « nourrir » les gradins. Les unités de croissance, lorsqu'elles arrivent sur la face du cristal, ne sont pas directement intégrées mais peuvent diffuser en surface. Il y aurait donc une couche permettant l'intégration des unités de croissance à l'interface cristal/solution, et un équilibre est établi entre cette couche et la solution environnementale (bulk). Cette couche d'adsorption d'une épaisseur maximale de 10 nm (Mullin, 1972) joue donc un rôle important dans la croissance des faces d'un cristal.

#### **Croissance par germination bidimensionnelle**

Lorsqu'une face cristalline ne présente aucun défaut, sa croissance est très lente, car elle n'a, à sa surface qu'un nombre restreint de sites de croissance. Ceux-ci n'existent en outre qu'à partir du moment où un nombre critique de molécules ont réussi à s'assembler en surface pour former un complexe critique appelé germe bidimensionnel.

Ce germe, qui est limité par des gradins contenant les sites de croissance, va se développer en piégeant les molécules absorbées qui viendront au contact des gradins. Le germe va s'étendre sur toute la face, et, pour que la croissance continue, il faudra qu'un autre germe se forme et se développe. Une face d'un cristal parfait croît donc par un mécanisme de germination bidimensionnelle. La vitesse de croissance ( $R$ ) d'une face poussant avec ce mécanisme peut s'écrire schématiquement:

$$R = K_c \exp^{-(\Delta G^*/kT)} \quad (14)$$

où  $K_c$  en  $\text{cm.s}^{-1}$  est la constante cinétique et  $\Delta G^*$  l'énergie libre d'activation de germination bidimensionnelle :

$$\Delta G^* = A / kT \ln \beta \quad (15)$$

où, pour un couple cristal-solution donnée,  $A$  est une constante. Ce type de mécanisme implique également une sursaturation critique  $\beta^*$ . Si  $\beta < \beta^*$ , les germes bidimensionnels ne se forment pas et la vitesse de croissance est quasiment nulle. Si  $\beta > \beta^*$ , les germes se forment très vite et la vitesse devient rapidement très grande.

### **Croissance par spirale**

La croissance d'une face par un mécanisme spirale est consécutive à l'émergence d'une dislocation vis\*. La dislocation qui émerge en surface de la face est une source continue de gradins qui piègent les molécules adsorbées et avancent par conséquent même à faible sursaturation. La vitesse de croissance de la face s'écrit simplement :

$$R = v d / Y \quad (16)$$

Où  $v$  est la vitesse latérale des gradins qui se propagent sur la face,  $d$  la hauteur d'un gradin et  $Y$  l'équidistance entre les gradins.  $v$  est fonction de la sursaturation relative  $\sigma$ :

$$\sigma = (C - C_{eq}) / C_{eq} = \beta - 1 \quad (17)$$

Le mécanisme de croissance spirale conduit à deux types de lois de croissance selon le domaine de sursaturation considéré :

A faible sursaturation :

$$R = K_1 \sigma^2 \quad (18)$$

A forte sursaturation on a :

$$R = K_2 \sigma \quad (19)$$

$K_1$  et  $K_2$  sont des constantes cinétiques de croissance qui sont fonction de la température et des processus limitant la cinétique. La cinétique peut être limitée par la diffusion des molécules de soluté de la solution vers la couche d'adsorption à la surface du cristal, et par l'intégration des molécules de soluté dans le réseau cristal.

Dans les deux cas de figure il faut que les unités de croissance présentes en solution puissent s'intégrer à la surface de la face du cristal. L'accessibilité de la face est donc un facteur limitant de la croissance cristalline.

### **I.1.3.3 Influence du milieu de croissance**

Le milieu de croissance intervient sur la cinétique d'avancement des faces de différentes manières. Tout d'abord, par l'intermédiaire du solvant qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique. Le solvant agit aussi par l'intermédiaire de la solubilité. Plus la solubilité est grande, plus grande doit être la concentration de la solution pour qu'il y ait croissance dans la solution et plus la cinétique de croissance est grande, toutes choses étant égales par ailleurs (sursaturation, température, etc.) (Nielson *et al.*, 1984).

Le milieu de croissance intervient aussi au niveau des processus de solvation, de désolvation et de formation des complexes (Bliznakov *et al.*, 1971, Nielson *et al.*, 1984). En général, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables et plus la cinétique de croissance est faible.

Un dernier paramètre important est la vitesse relative de la solution par rapport au cristal. On aborde ici tous les phénomènes de diffusion (transport des ions causé par un gradient de

---

\* Une dislocation est un défaut correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline.

concentration), de convection naturelle ou forcée et d'agitation (transport advectif des ions causé par mouvement de convection de la solution).

Lorsque la solution est immobile, la vitesse de croissance des faces sera lente, car l'apport d'unités de croissance se fera seulement par un mécanisme de diffusion contrôlé par le gradient de concentration existant. La convection naturelle peut aussi entrer en jeu si les forces gravitationnelles sont présentes (Simon, 1978).

Lorsque la solution est agitée, l'avancement des faces va être accélérée jusqu'à un certain point (Garside, 1976). Lorsque la solution passe de plus en plus vite sur le cristal, la face avance aussi de plus en plus vite. Elle a une vitesse encore déterminée par la diffusion volumique. Cette vitesse tend cependant très vite vers un plateau et atteint donc une valeur limite déterminée par les phénomènes qui ont lieu à la surface du cristal. On parlera ici de vitesse limitée par l'intégration de surface.

#### **I.1.4 Les paramètres influençant la croissance cristalline**

D'après les théories actuelles de la croissance cristalline, plusieurs autres paramètres influencent la vitesse de croissance des cristaux. Ces paramètres peuvent être intrinsèques au cristal (énergie de surface) ou bien relatifs à l'environnement du cristal (humidité relative, température, accessibilité des faces du cristal, flux nutritif, état de contrainte du cristal). Ces paramètres sont développés ci-après :

##### **L'humidité relative et la température**

La force motrice de cristallisation dans les expériences en solution est la sursaturation de la solution par rapport à une phase cristalline. Plus la sursaturation sera faible, plus la croissance sera lente et la qualité de la phase cristalline sera bonne.

La température, qui permet de faire varier la sursaturation. Si elle n'est pas imposée, elle permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes. Certains cristaux peuvent pousser 5 fois plus vite pour une différence de 10°C seulement entre les températures de cristallisation (Boistelle *et al.*, 1976).

La vitesse d'évaporation est fonction de l'humidité relative de l'air ambiant. L'humidité relative est définie comme étant

$$HR = 100 P_a/P_0$$

$P_a$  étant la pression effective de vapeur d'eau dans l'air et  $P_0$  étant la pression de vapeur d'eau à saturation à la température à la surface d'évaporation.

Le taux d'évaporation  $E^*$  est donné par la loi de Dalton :

$$E = j(u) + (P_0 - P_a)$$

$j(u)$  étant une constante proportionnelle à la vitesse de l'air.

Généralement plus l'humidité relative diminue, plus la vitesse d'évaporation augmente.

L'humidité relative est donc un facteur limitant la force motrice de cristallisation, i.e la sursaturation de la solution.

---

\* Nombre de molécule d'eau évaporée par unité de surface libre par unité de temps

### L'accessibilité de la face

La croissance d'un cristal se fait à partir des faces par leur avancement parallèlement à elles-mêmes, par ajout d'une unité de croissance à sa surface. Les faces du cristal doivent être en contact avec la solution saturée. L'accessibilité des faces à la solution sursaturée est donc un facteur limitant de la croissance cristalline.

### Les énergies de surface

La vitesse de croissance d'un cristal est dépendante de son énergie de surface. Les faces de même forme d'un cristal isotrope ont les mêmes énergies de surface. Elles croissent ainsi toutes à la même vitesse. En revanche, les faces d'un cristal anisotrope peuvent présenter des énergies de surface différentes et croître à des vitesses différentes.

### La contrainte

La croissance des cristaux va être influencée par l'application d'une pression, qu'elle soit isotrope ou anisotrope (contrainte).

Considérons un cristal formé de constituants  $i$  en équilibre, dans des conditions de température ( $T$ ) et de pression ( $P$ ) données, avec une solution saturée de composition adéquate. L'activité  $a_i$  de la solution doit répondre à la relation :

$$\ln a_i = \frac{\Delta V_i}{RT} \cdot (P_i - P) \quad (20)$$

Avec  $P_i$  est la pression de dissolution du cristal à la température  $T$  considérée et  $\Delta V_i$  la variation de volume molaire qui accompagne la transformation (Kern, 1964).

Si on augmente la pression d'une quantité  $dP$  (à température constante), l'équilibre est rompu. Comme  $(\Delta V_i)$  est généralement positive, l'équilibre ne peut se rétablir que par une diminution de  $a_i$  : le cristal va croître. Mais dans ce système, la surpression affecte simultanément le cristal et la solution.

Lorsque la surpression  $dP$  est appliquée **seulement** au cristal il n'en est pas ainsi. En effet, cette surpression a pour effet d'augmenter le potentiel chimique du cristal.

( $d\mu_i = V_i \cdot dP$  avec  $V_i$  le volume molaire du cristal).

Le potentiel chimique du soluté dans la solution doit augmenter d'autant pour que l'équilibre soit conservé.

Sachant que  $d\mu_i = RT d(\ln a_i)$  et que la pression dans la solution est constante, il faut que  $a_i$  augmente, donc que le cristal se dissolve (principe de Le Chatelier).

Le principe de Riecke (1894) explicite qu'un cristal contraint a une solubilité plus importante qu'un cristal non contraint.

L'effet du changement de solubilité d'un cristal contraint de manière anisotrope a été largement étudié. Une expression des potentiels chimiques des différentes faces d'un cristal sous contrainte anisotrope a été dérivée par Gibbs (1876), Kamb (1961), Paterson (1973) et De Boer (1977a). Selon ces auteurs, le potentiel chimique  $\mu_p$  d'une mole de volume se situant sous la face contrainte du solide, sous une pression  $P$  est de la forme :

$$\mu_p = \mu^0 + \omega + PV \quad (21)$$

avec,  $\mu^0$  le potentiel chimique du solide non contraint dans son état de référence,  $V$  le volume molaire du solide contraint,  $\omega$  L'énergie molaire de déformation élastique du solide. Cette équation est valable seulement pour un solide élastique car toutes les variations doivent être réversibles.

Le potentiel chimique sous chaque face d'un cristal sous contrainte peut être calculé en utilisant soit  $P = P_c$  pour les faces contraintes, ou  $P = P_l$  pour les faces non contraintes.

Considérant l'équilibre entre les faces du cristal et la solution, les potentiels chimiques d'une molécule de soluté dans la solution et dans le cristal doivent être égaux. Le potentiel chimique  $\mu_l$  d'une molécule de soluté dans la solution est :

$$\mu_l = \mu_l^0 + RT \ln a \quad (22)$$

avec  $\mu_l^0$  le potentiel chimique standard,  $a$  l'activité du soluté dans la solution. Les équations (18) et (19) permettent d'obtenir la « solubilité sous chaque face » du cristal en fonction de son état de contrainte

$$\mu^0 + \omega + PV = \mu_l^0 + RT \ln a \quad (23)$$

Ainsi selon (23), la solubilité d'une face contrainte est plus importante que la solubilité d'une face non contrainte.

De Boer (1977b) repris par Steiger (2005) a quantifié l'augmentation de solubilité en fonction de la contrainte imposée.

En considérant un cristal sous une pression hydrostatique  $P_l$  (état de référence), et  $a_0$  l'activité chimique à saturation du cristal dans son état de référence, l'augmentation de solubilité d'une face contrainte est donnée par :

$$\frac{\ln a}{a_0} = \frac{(P_c - P_l)V + \Delta\omega}{RT} \quad (24)$$

Les petites différences de volume molaire du solide contraint et non contraint ont été négligées.

Pour les faces non contraintes du cristal, ( $P = P_l$ )  $\Delta V$  ne peut pas être négligée devant  $\Delta\omega$  qui est la variation de l'énergie molaire de déformation du cristal (De Boer, 1977b), ainsi l'augmentation de solubilité des faces non contrainte est donnée par :

$$\frac{\ln a}{a_0} = \frac{P_l \Delta V + \Delta\omega}{RT} \quad (25)$$

L'énergie molaire de déformation du cristal est extrêmement basse lorsque  $(P_c - P_l)$  est inférieur à 100 MPa (De Boer, 1977) et peut ainsi être négligé. Dans les équations (21) et (22), les valeurs de  $\Delta V$  sont petites et peuvent être négligées. Il n'y a donc pas d'augmentation significative de la solubilité des faces non contraintes par rapport à leurs états de référence.

L'application d'une contrainte sur un cristal augmente la solubilité de la face contrainte et va ainsi limiter sa croissance.

## **I.2 Mise en évidence expérimentale de la force de cristallisation : les expériences anciennes**

La force de cristallisation est un concept mis en place à partir d'études expérimentales réalisées entre le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle et le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. Depuis une vingtaine d'année, ce concept a été repris dans le but d'expliquer l'altération des pierres.

Dans ce chapitre nous verrons dans un premier temps les anciennes expériences, puis les différents modèles et développement théoriques récents.

### I.2.1 Croissance d'un cristal non contraint par une charge : Lavalle (1853) et Taber (1916)

Lavalle (1853) est le premier scientifique à étudier la formation lente des cristaux en solution et à évoquer le développement d'une force lors de leur croissance. Ces expériences portent sur 20 sels différents qui, placés au fond d'un vase, sont immergés dans des solutions saturées de composition adéquate. Lorsque la solution se concentre par évaporation, il note qu'entre deux moments d'observation, le cristal augmente de taille (Figure I-1) et en conclut que ce dernier croît. D'après l'ensemble de ses résultats, la face inférieure du cristal placée au fond du vase se développe plus rapidement que les autres. « Le cristal se soulève par croissance des bords de la face inférieure où se forme un angle entrant » (Lavalle, 1853).

Taber réalise en 1916 une série d'expériences similaires à celles de Lavalle en utilisant un cristal d'alun de chrome  $KCr(SO_4)_2 \cdot H_2O$  (coloré) qu'il plonge dans une solution chauffée et saturée d'alun de potassium (non colorée). La sursaturation de la solution est obtenue par refroidissement lent à température de la pièce ("environ 20°C", Taber, 1916).

Il observe la croissance de toutes les faces du cristal dans les trois directions de l'espace. Une cavité s'est formée au niveau de la face basale, qui reposait sur le fond du bécher. Au sommet de cette cavité se trouve le cristal initial coloré qui ne s'est pas dissout (Figure I-2).

Il en conclut que la formation d'une face basale creuse est due à la précipitation de molécules de soluté provenant de la solution sur les arêtes de la face basale.

D'après leurs résultats expérimentaux, ces deux auteurs concluent qu'un cristal en croissance est capable de repousser son propre poids. Il est ainsi capable d'exercer une force lors de sa croissance.

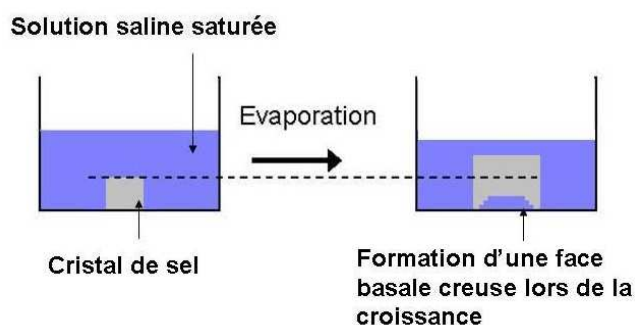


Figure I-1: Représentation schématique de l'expérience réalisée par Lavalle en 1853.

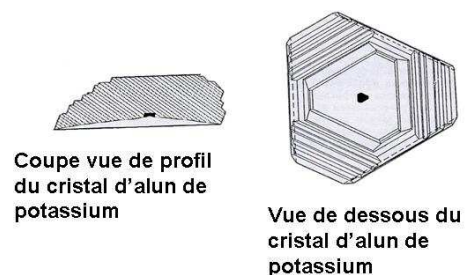


Figure I-2: Représentation schématique de la croissance d'un cristal d'alun de chrome (tirée de Taber 1916).

### I.2.2 Croissance d'un cristal contraint par une charge

#### I.2.2.1 Les expériences de Becker et Day (1905, 1916), Taber (1916, 1917)

Becker & Day (1905) sont les premiers à réaliser plusieurs expériences en contraignant différents sels tels que l'alun de potassium  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ , le sulfate de cuivre ( $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$ ), le ferrocyanure de potassium ( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ) et le nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ). Le diamètre des éprouvettes est de 1cm\*.

Chaque cristal de sel, placé au fond d'un bécher, est immergé (tout au long de l'expérience) dans une solution saturée de composition adéquate et contraint sur les faces sommitale et basale par une plaque de verre (Figures I-3 et I-4). La charge imposée à la face sommitale est

\* Dans la publication de Becker et Day 1915, les dimensions des cristaux se sont pas précisée ni s'il s'agit d'un monocristal.

augmentée par ajout de poids allant jusqu'à un kilogramme<sup>♦</sup>. L'augmentation de la concentration de la solution par évaporation permet la croissance du cristal.

La hauteur du cristal dans la direction de la contrainte est mesurée à intervalles réguliers avec un sphéromètre à vis ayant une précision de  $10\text{ }\mu\text{m}$ <sup>†</sup>. Les résultats de ces expériences montrent que l'augmentation de taille dans la direction de la contrainte varie de quelques centièmes de millimètre à 0,5 millimètre en fonction du poids de la charge imposée<sup>♦</sup>. Les observations révèlent systématiquement la formation d'une face basale creuse.

Taber en 1916 réalise une série d'expériences similaires en immergeant un cristal de sulfate de cuivre contraint sur sa face sommitale par une plaque de verre dans une solution saturée de sulfate de cuivre. La sursaturation de la solution est obtenue par refroidissement<sup>‡</sup>.

Après 15h d'expérience, les mesures faites au sphéromètre révèlent une augmentation de taille du cristal dans la direction de la contrainte. Cette augmentation est de l'ordre de la profondeur de la face basale creuse et dans une moindre mesure de la profondeur de la face sommitale creuse qui s'est formée (aux erreurs de mesure près).

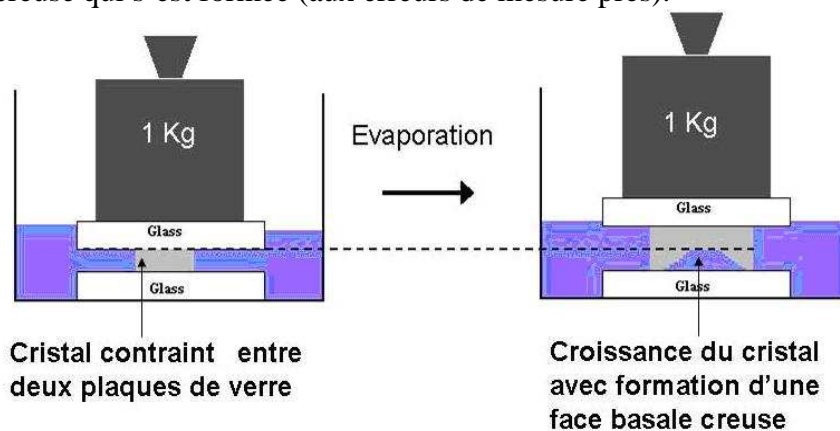


Figure I-3: Représentation schématique des expériences de Becker et Day (1905).

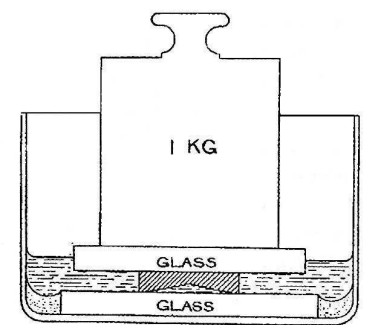


FIG. 1.—A crystal shown growing between two glass plates and lifting a heavy load. Reprinted from the paper of 1905 (*op. cit.*).

Figure I-4 : Schéma de la croissance d'un cristal contraint tiré de Becker et Day (1905)

Ces deux auteurs tirent des conclusions similaires :

Un cristal est capable de croître dans les directions contraintes par des forces extérieures tout en croissant dans les autres directions non contraintes. La croissance à partir des arêtes de la face basale, permet l'élévation du cristal. La croissance ne se fait que si un film de solution est en contact avec la face en croissance afin de lui apporter les éléments nécessaires à sa croissance (Becker & Day, 1905, Taber, 1916). La présence du film sous le cristal serait rendue possible par attraction capillaire (Becker et Day, 1916).

La face basale du cristal étant la face la plus contrainte (poids du cristal + poids de la charge – flottabilité), la concentration de la solution en contact avec cette face doit être plus largement supérieure à la saturation pour qu'il y ait croissance. En effet, un cristal sous pression à une solubilité supérieure à celle d'un cristal non contraint (Riecke, 1894 cité par Taber, 1916).

L'évaporation permet la concentration de la solution, mais crée un gradient de concentration entre le haut et le bas du cristal à cause de la gravité (Taber, 1916). La solution est donc plus concentrée au fond du bécher. La sursaturation du film de solution se fera grâce à la diffusion

<sup>♦</sup> Aucune indication n'est donnée sur les poids des différentes charges utilisées, ni sur la taille de la surface de contact

<sup>†</sup> Il n'est pas précisé si la mesure est réalisée *in-situ* ou bien si le cristal est sorti de la solution pour être mesuré puis de nouveau immergé.

<sup>‡</sup> La température passe de 20°C à 12°C.



des molécules de soluté depuis la solution globale vers le film de solution en contact avec la face basale. La charge imposée sur la face basale va limiter la diffusion et la circulation des molécules de soluté dans le film. La croissance, à la base du cristal, ne peut alors se faire qu'à partir de la périphérie de la face basale, c'est à dire à partir des ces arêtes, ce qui provoque la formation d'une face basale creuse.

La moindre profondeur de la face supérieure creuse par rapport à la profondeur de la face inférieure creuse est due au gradient de concentration dans la solution entre le haut et le bas du cristal à cause de la gravité (Taber, 1916, 1917).

La vitesse de croissance à partir des arêtes de la face basale est limitée par plusieurs facteurs cités par Becker & Day (1916).

Elle est en premier lieu limitée par la croissance des autres faces non contraintes (faces latérales) et moins contraintes (face sommitale). Ces faces, dont la solubilité est moins importante, consommeront la sursaturation de la solution, limitant la possible sursaturation de la solution par rapport à la face basale.

Becker et Day (1916) explicitent que la croissance à partir des arêtes de la face basale est aussi limitée par le poids de la charge. Si ce poids est trop important, la circulation ou la diffusion au sein du film de solution maintenu entre le cristal et la charge sera limitée voire stoppée, empêchant alors la croissance verticale du cristal.

Cependant, aussi longtemps que la diffusion pourra maintenir la sursaturation du film de solution par rapport à la face basale, celle-ci continuera de croître (Taber, 1917).

#### **1.2.2.2. Correns et Steinborn (1926, 1939, 1949)**

C'est à partir des considérations thermodynamiques de Thomson (1862 cité par Lubelli, 2005) que Correns est le premier à proposer une équation thermodynamique de la pression de cristallisation<sup>†</sup> (Correns, 1926) et à essayer de la quantifier expérimentalement (Correns & Steinborn, 1939). En effet, Thomson est l'un des premiers à étudier ce problème d'un point de vue thermodynamique. Il affirme qu'un cristal soumis à une « pression linéaire » possède une solubilité plus élevée qu'un cristal qui ne l'est pas. En d'autres termes, dans une solution, un cristal soumis à une pression est en équilibre avec une solution qui serait considérée comme sursaturée pour un cristal non soumis à cette pression (cristal libre).

Correns propose une équation, depuis devenue célèbre, reliant la pression de cristallisation exercée par un cristal de sel au degré de sursaturation de la solution dans laquelle il croît, en partant du raisonnement thermodynamique suivant :

Si une solution de concentration  $C_{eq}$  (concentration à saturation de la solution) à la pression  $p$  est en équilibre avec un cristal à la même pression alors le potentiel chimique de la solution  $\mu_{Ceq}$  et du cristal  $\mu_{K(p)}$  sont égaux :

$$\mu_{Ceq} = \mu_{K(p)} \quad (26)$$

La relation suivante est généralement valable:

$$\mu_{Ceq} = \mu^{\circ} + RT \ln (C_{eq}) \quad (27)$$

Avec  $\mu^{\circ}$  le potentiel chimique du soluté en équilibre avec la solution à saturation

Dans le cas qui nous intéresse ici :

---

<sup>†</sup> Comme la force imposée est appliquée sur une unité de surface, Correns et Steinborn sont les premiers à parler de pression de cristallisation et non de force de cristallisation.

$$\mu_{K(p)} = \mu^\circ + RT \ln (C_{eq}) \quad (28)$$

Maintenant, si une solution de concentration  $C$  à la pression  $p$  est en équilibre avec un cristal à la pression  $p+P$ , alors de la même manière nous avons :

$$\mu_L = \mu_{K(p+P)} \quad (29)$$

Avec  $\mu_L$  le potentiel chimique du soluté en équilibre avec le cristal comprimé de  $P$   
Et considérant que

$$\mu_{K(p+P)} = \mu_{K(p)} + \int_p^{p+P} \frac{\partial \mu_K}{\partial p} dp \quad (30)$$

Il s'en suit que

$$\mu^\circ + RT \ln (C) = \mu_{K(p)} + \int_p^{p+P} \frac{\partial \mu_K}{\partial p} dp \quad (31)$$

et

$$\mu^\circ + R \ln (C) = \mu^\circ + RT \ln (C_{eq}) + \int_p^{p+P} \frac{\partial \mu_K}{\partial p} dp \quad (32)$$

Ainsi,

$$RT \ln \left( \frac{\partial \mu_K}{\partial p} \right) = \frac{C}{C_{eq}} \int_p^{p+P} dp \quad (33)$$

Par définition  $\partial G = \mu \partial n$ , où  $G$  est l'énergie libre de cristallisation de Gibbs,  $n$  le nombre de moles, i.e  $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$   
Alors,

$$\frac{\partial \mu_K}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \cdot \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \cdot v = V \quad (34)$$

Avec  $V$  volume molaire du solide cristallin,  
i.e nous avons

$$RT \ln \left( \frac{C}{C_{eq}} \right) = \int_p^{p+P} V dp \quad (35)$$

En considérant  $V$  sensiblement constant pendant l'augmentation de pression de  $p$  à  $p+P$  nous avons :

$$RT \ln \left( \frac{C}{C_{eq}} \right) = VP \quad (36)$$

$$\text{Soit } P = \frac{RT}{V} \ln \left( \frac{C}{C_{eq}} \right) \quad (37)$$

Avec

$R$  constante des gaz parfaits ( $8,317 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

$T$  température absolue (K)

$C$  concentration de la solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )

$C_{eq}$  concentration à saturation de la solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) }  $\frac{C}{C_{eq}} = \beta$  le degré de sursaturation sans dimension de la solution

$V$  volume molaire du solide cristallin ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Cette équation (37) correspond à la fameuse équation de Correns à partir de laquelle tous les modèles théoriques récents ont été établis.

A partir de cette équation, Winkler et Singer (1972) ont calculé la pression que pouvaient exercer différents sels lors de leur croissance. Dans des conditions de sursaturation élevée, les pressions calculées pourraient largement dépasser les résistances en tension des matériaux poreux tels que la pierre.

Afin de pouvoir vérifier expérimentalement ces considérations théoriques, Correns et Steinborn ont réalisés plusieurs expériences en utilisant un cristal octaédrique d'alun de potassium ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) contraint suivant différents plans cristallographiques  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  (Correns & Steinborn, 1939, 1949) avec des plaques de verre, de mica et de gypse. Le montage original utilisé est représenté dans la figure I-5.

Dans l'état initial, le cristal d'alun de potassium est posé sur une plaque de verre au fond d'un bécher, et immergé dans une solution saturée d'alun de potassium (concentration initiale  $C_{eq}$ ) (K figure I-5). Un piston en aluminium repose sur la face sommitale du cristal et est relié à un balancier (A) avec d'un côté un plateau pouvant recevoir différents poids (G) et de l'autre un indicateur de côte  $z$  (D). Cet indicateur est composé d'un système de deux miroirs (S1 et S2) permettant la lecture de la croissance dans la direction de la contrainte. Une déviation de 15 mm correspond à une croissance de  $1\mu\text{m}$  (Sk). La durée des expérimentations s'échelonne de 1 à 10 heures.

La solution est agitée pour homogénéiser sa concentration pendant l'expérience. Un papier buvard est inséré entre la face sommitale du cristal et le piston afin que cette face puisse toujours rester en contact avec la solution et le cas échéant échanger de la matière. Toute la face pouvant être en contact avec de la solution, cette précaution évite la formation d'une face creuse.

La sursaturation de la solution est obtenue par évaporation. Au cours de l'expérience, la concentration de la solution passe de  $C_{eq}$  à  $C > C_{eq}$ . Le cristal va croître et l'index a tendance à se déplacer le long de l'échelle graduée. Cet index peut être ramené à zéro, pour maintenir le cristal en équilibre avec la solution sursaturée, en lui appliquant une surpression  $\Delta P$  par l'intermédiaire du piston et des poids disposés sur le plateau.

Correns et Steinborn ont ensuite reporté sur un graphique la valeur de  $\Delta P$  nécessaire au maintien de l'équilibre pour diverses valeurs de  $\ln \beta = \ln \frac{C}{C_{eq}}$  (Figure I-6). En vertu de la

relation (37), les points observés devraient s'aligner suivant une droite d'équation :

$$\Delta P = \frac{RT}{V} \ln(\beta) \quad (37)$$

Pour les faibles concentrations, l'accord avec la théorie est satisfaisant, ce qui est normal puisque la solution peut être considérée comme idéale. La valeur de la concentration  $C$  est équivalente à l'activité de la solution  $a_i$ . Par contre, lorsque  $\frac{C}{C_{eq}}$  augmente un écart apparaît

d'autant plus grand que  $\frac{C}{C_{eq}}$  est grand (Figure I-6).

La pression de cristallisation du cristal est alors considérée comme la surpression théorique  $\Delta P$  qu'il faudrait lui appliquer pour qu'il reste en équilibre avec l'environnement sursaturé dans des conditions données de température et de pression selon l'équation 37

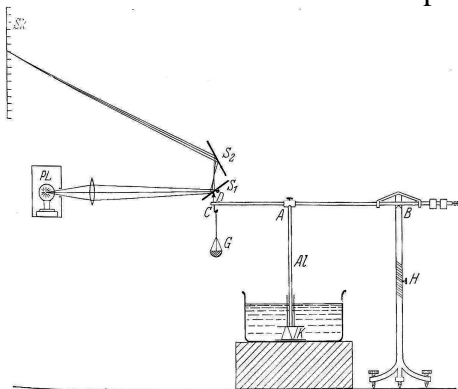


Figure I-5 : Représentation schématique du montage expérimental de Correns et Steinborn (tirée de Correns & Steinborn, 1939)

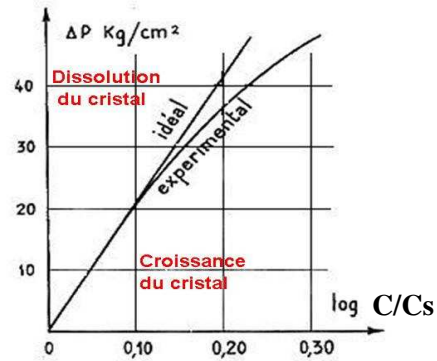


Figure I-6 : Relation entre pression de cristallisation et sursaturation.

Dans leurs expériences, Correns et Steinborn, observent différents résultats selon les faces contraintes et la nature de la charge utilisée (Tableau I-1).

Charge et support	Alun		
	{111}	{110}	{100}
Verre	+	+	-
Gypse {010}	+	-	-
Mica	-	-	-

Tableau I- 1: Croissance (+) ou non (-) des cristaux d'alun de potassium en fonction des faces cristallographiques contraintes et de la nature de la charge (tiré de Correns & Steinborn, 1939).

En effet, lorsque le cristal octaédrique d'alun de potassium est contraint selon [111] entre deux plaques de verre, il y a croissance dans la direction de la contrainte tout comme lorsque il est contraint au niveau des faces de la forme rhombododécaédrique (110). La croissance est plus importante lorsque le cristal est contraint selon [111]. Avec [111] contraint entre deux plaques de gypse clivé, le cristal croît le long de [010] mais pas si la contrainte s'exerce selon [110] et [100].

Ils en concluent que la pression de cristallisation dépend de la sursaturation mais aussi des énergies de surface du cristal (qui diffèrent selon les faces du cristal) et du matériau par lequel la charge s'applique.

### I.2.3 Les expériences contradictoires : Absence de toute force de cristallisation lors de la croissance d'un cristal.

Le développement d'une force de cristallisation d'un cristal en croissance n'a pas toujours été observé et a été remis en cause par différents chercheurs.

### I.2.3.1 Les résultats contradictoires des expériences menées par les promoteurs de la force linéaire de cristallisation.

Toutes les expériences menées par Becker et Day, Taber et Correns n'ont en réalité pas toujours abouti. En effet, suivant des conditions notées ci-dessous le cristal ne croît pas voire même se dissout.

#### A Becker et Day (1916): Influence de la présence de cristaux non contraints

Becker et Day (1916) réalisent une série d'expériences en plaçant au fond d'un bécber un cristal d'alun de potassium ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) contraint sur sa face sommitale par une plaque de verre de 190g et un autre cristal de même nature mais non contraint dans le même bécber. L'évaporation de l'eau permet à la solution de se concentrer à partir de la saturation. Les mesures à intervalles réguliers de la hauteur des cristaux dans la direction de la contrainte montrent que le cristal non contraint croît alors que le cristal contraint ne croît pas voire même, dans certaines expériences, se dissout (Figure I-7).

Les auteurs expliquent cette différence en s'appuyant sur le principe de Riecke (1894) cité par Becker et Day, 1916), selon lequel, en solution, un cristal contraint a une solubilité plus importante qu'un cristal non contraint (cf § I.1.4 L'effet de la pression sur la croissance cristalline).

Ainsi, la concentration de la solution saturée, vis-à-vis d'un cristal contraint sera supérieure à la concentration d'une solution saturée vis-à-vis d'un cristal non contraint. Lors de l'évaporation, la solution d'alun de potassium est en premier sursaturée vis-à-vis du cristal non contraint. Celui-ci croît, diminuant la concentration de la solution. La concentration seuil permettant au cristal contraint de croître ne sera donc pas atteinte, empêchant sa croissance.

Cette expérience démontre que la présence d'un cristal non contraint dans une solution limite le développement d'une force de cristallisation lors de la croissance du cristal contraint.

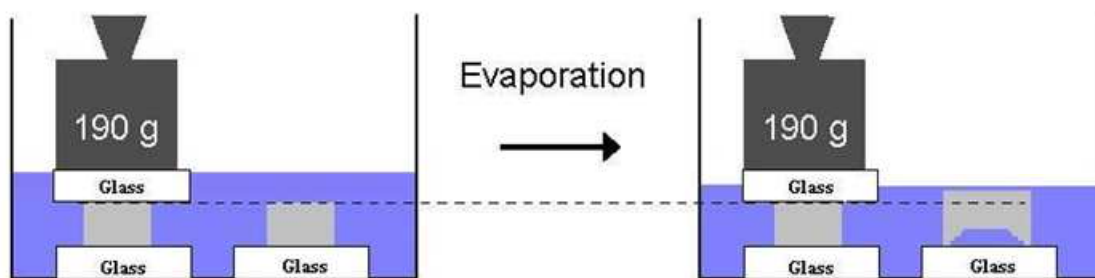


Figure I-7: Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day avec une charge de 190g (1916)

#### B Taber (1917) : Rôle de l'orientation des plans cristallins.

Une série d'expériences de croissance de cristaux contraints entre deux plaques de verre a été réalisée sur des cristaux d'alun de potassium, de sulfate de cuivre et de sulfate de potassium. Ces cristaux, immergés respectivement dans des solutions saturées et chauffées d'alun de potassium, de sulfate de cuivre et de sulfate de potassium sont contraints latéralement par deux plaques de verre verticales. Le refroidissement s'effectue durant une nuit entière\*. Les

\* Les températures auxquelles ont été réalisées les expériences ne sont pas données dans la publication.

cristaux croissent dans toutes les directions sauf la direction contrainte. A la fin, le cristal initialement octaédrique est plat et tabulaire.

Taber en conclut que, pour croître, il faut qu'un film de solution sursaturée par rapport aux faces contraintes soit présent. De plus, l'énergie de surface des faces d'un cristal peut être différente selon les directions. La solubilité d'une face peut être différente par rapport à une autre face du cristal, ce qui affectera sa vitesse de croissance. Donc les forces qui contrôlent le développement des faces peuvent permettre au cristal en croissance d'exercer une force plus grande dans certaines directions (Taber, 1917).

### **C Correns et Steinborn (1939) : Rôle des tensions de surface**

Correns et Steinborn réalisent des expériences de croissance, grâce à un appareillage décrit dans la Figure I-5 en utilisant un cristal cubique de chlorure de sodium immergé dans une solution saturée de chlorure de sodium. Ils contraignent le cristal entre deux plaques de verre, de mica, de gypse fraîchement clivé. La solution se concentre par évaporation. Le poids de la charge est variable et la durée des expériences s'échelonne de 1 à 10 heures.

Dans aucun cas le cristal de chlorure de sodium n'a cru dans la direction de la contrainte qu'elle soit en verre, en mica ou en gypse. Aucune force de cristallisation ne s'est développée. Ils concluent qu'un cristal cubique de NaCl ne développe pas de force lors de sa croissance à cause de son mode de cristallisation. Il croît en adhérant à la surface de la charge (Correns & Steinborn, 1939). Aucun film de solution n'est présent entre la face contrainte du cristal et la charge, qui est essentiel au développement d'une pression de cristallisation.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec un cristal d'alun de potassium octaédrique. Le cristal n'a pas exercé de force de cristallisation lorsque qu'il était contraint selon [100], ni lorsqu'il était contraint entre deux plaques de mica selon [111], [110], [100]. Lorsqu'il était contraint entre deux plaque de gypse clivé, le cristal exerce une force de cristallisation selon [111] mais n'en exerce pas selon [100], [110] (Tableau I-1).

Au vu de ces résultats, Correns et Steinborn en concluent que la nature du matériau et l'orientation cristallographique du cristal semblent jouer un rôle dans le développement d'une force de cristallisation.

Correns et Steinborn (1939) essaient alors de mettre en évidence la relation entre la pression de cristallisation et les tensions interfaciales.

Il considère le système cristal (a), solution (b) et charge (c). Le bilan d'énergie d'interface s'écrit :

$$A = \varpi (\gamma(ac) - \gamma(bc) - \gamma(ab)) \quad (38)$$

Avec  $\gamma(ac)$  tension interfaciale entre le cristal et la charge,  $\gamma(bc)$  entre la solution et la charge et  $\gamma(ab)$  tension interfaciale entre le cristal et la solution.  $\varpi$  représente la taille de l'interface entre la charge et le cristal. Une pression de cristallisation serait développée si A est positif donc si

$$\gamma(ac) > \gamma(bc) + \gamma(ab) \quad (39)$$

Dans ce cas-ci, le film de solution nécessaire à la croissance de la face contrainte sera maintenu entre le cristal et la charge car il minimise l'énergie interfaciale.

Ainsi d'après leurs résultats expérimentaux, Correns et Steinborn (1939) concluent que  $\gamma$  (ab) et  $\gamma$  (ac) sont différents et donc que les tensions interfaciales relatives à différents plans cristallins peuvent être différentes.

Pour les expériences réalisées entre deux plaques de mica et un cristal d'alun de potassium, le bilan énergétique pourrait s'écrire sous la forme suivante :

$\gamma$  (alun-mica)  $\approx \gamma$  (solution-mica) +  $\gamma$  (alun-solution). Le film de solution essentiel au développement d'une pression de cristallisation ne serait pas maintenu à l'interface entre la charge et le cristal. (Correns & Steinborn, 1939).

Non seulement les tensions interfaciales solide-solide, mais aussi les tensions interfaciales solide-liquide sont fonction de l'orientation cristallographique du cristal. Cela signifie que la solubilité pourrait être aussi différente suivant les faces du cristal et de ce fait influencer le développement d'une pression de cristallisation en fonction de la sursaturation de la solution (Correns & Steinborn, 1939).

### **I.2.3.2 Les autres expériences contradictoires**

D'autres scientifiques ont réalisé des expériences n'aboutissant pas au développement d'une force linéaire par croissance d'un cristal contraint.

#### **A Kopp (1855)**

Le concept de force linéaire de cristallisation décrit par Lavalley (1853) fut contesté dès 1855 par Kopp, qui n'obtint pas de croissance des cristaux sous charge dans ses expériences et doutait de la possibilité que les faces contraintes puissent être alimentées.

#### **B Bruhns et Mecklenburg (1913)**

En 1913, Bruhns et Mecklenburg répètent les expériences de Becker et Day (1905), car ils pensent que la force de cristallisation est un concept auquel on a donné des sens différents. Ils attribuent la manifestation de cette force à deux facteurs.

Tout d'abord, si l'espace est fermé, l'augmentation de volume du système entraîne l'apparition d'une pression selon la thermodynamique de la réaction. Cette pression dépend de la variation de volume et de la compressibilité du système.

Deuxièmement, cet effet de pression est dû à l'adsorption et aux forces qui sont liées comme les forces capillaires entre le bécber et la face basale du cristal et non au phénomène proprement dit de cristallisation (Bruhns & Mecklenburg, 1913).

Bruhns et Mecklenburg font les expériences suivantes : au fond d'un cristallisateur, ils plongent 4 cristaux octaédriques d'alun de potassium dans une solution saturée d'alun de potassium. Ils contraignent 2 cristaux selon la même paire de faces par une plaque de verre chargée d'un poids de 1kg (Figure I-8).

L'ensemble du système est placé dans une cave à une température de 10°C dans un dessiccateur contenant du CaCl<sub>2</sub> (Humidité relative, HR  $\approx$  50%). En fin d'expérience, les cristaux sont soigneusement séchés avec du papier Joseph et leur taille est mesurée grâce à un sphéromètre à vis d'une précision de 10 $\mu$ m.

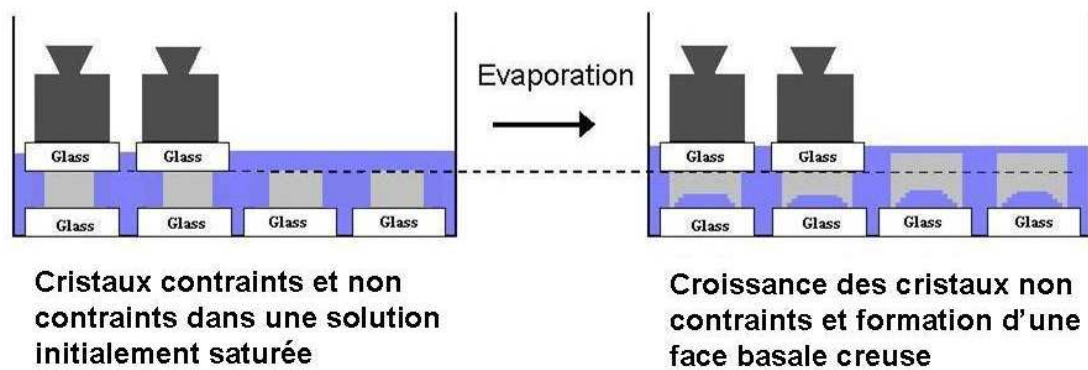


Figure I-8: Représentation schématique de l'expérience de Bruhns et Mecklenburgs (1913).

Les résultats expérimentaux mettent en évidence la croissance d'environ 500  $\mu\text{m}$  des cristaux non contraints. Les faces latérales des cristaux contraints ont cru, mais ces auteurs n'observent pas de croissance des faces sommitales et basales contraintes.

La face basale de l'ensemble des cristaux est devenue creuse (Figure I-8).

De plus, ils remarquent que la hauteur et la largeur des marches formant la face basale creuse, sont constantes pour un type de cristal donné. Ils émettent l'hypothèse que les rebords de l'angle se formeraient par croissance à partir de l'extérieur (faces latérales) et dissolution à partir de l'intérieur à cause de la charge constante et de l'inaccessibilité de la solution saturée. Afin de connaître l'origine de cet angle, ils insèrent sous le cristal un papier filtre pour faciliter la diffusion du soluté vers le centre de la face. Les faces basales, n'étant pas creuses après expérience, ils en concluent que dans les expériences précédentes la cavité au niveau de la face basale s'est formée à cause d'un déficit de transport de matière vers le centre de ces faces.

Deux autres types d'expériences sont aussi réalisés par Bruhns et Mecklenburg mettant en évidence « le soulèvement de corps étrangers dans des solutions salines ayant séché ».

Des éclats de roches sont disposés au fond d'une boîte de pétri et immergés dans une solution de  $\text{KNO}_3$  saturée. Ils laissent la solution s'évaporer jusqu'à assèchement total. Ils ajoutent ensuite de la solution saturée de  $\text{KNO}_3$  et évaporent de nouveau jusqu'à un assèchement total de la solution. Après un temps non spécifié, les éclats de roches se retrouvent soulevés par le  $\text{KNO}_3$  cristallisé.

Dans la deuxième expérience ils utilisent des plaquettes d'argile cuite poreuse empilées dans un bécher. L'ensemble des plaquettes est alourdi avec des morceaux de fer et immergé dans une solution d'alun de chrome. Ils laissent la solution s'évaporer jusqu'à assèchement total et recouvrent à nouveau l'ensemble de solution saturée et la laisse s'évaporer jusqu'à assèchement total.

L'opération est répétée pendant 5 mois. Les plaquettes se retrouvent séparées les unes des autres ainsi que du fond du bécher, par une couche d'une épaisseur de 1 à 2 mm de cristaux d'alun de chrome.

Bruhns et Mecklenburg concluent que par adsorption et à cause des forces capillaires, la solution pénètre entre le fond du bécher et la face du cristal. Lorsque l'assèchement est total, le soluté cristallise à cet endroit là car les pores des plaquettes d'argiles sont des sites de nucléation et de croissance privilégiés. Le soulèvement se produit avant que les cristaux ne soient formés. Ce phénomène n'aurait rien à voir avec la croissance des cristaux.



## I.2.4 Synthèses des expériences

Les pages précédentes montrent que si de nombreuses expériences avancent l'existence d'une « force de cristallisation », puis de « pression de cristallisation », des expériences contradictoires ont permis à certains auteurs de réfuter ce concept.

Les promoteurs de la force de cristallisation la définissent comme étant une force développée par le cristal lorsque ce dernier croît dans des directions contraintes.

Le développement de cette force serait soumis à de nombreuses conditions citées par les auteurs.

Les faces contraintes doivent donc être en contact avec un film de solution sursaturée par rapport à elle-même. Si un contact s'établit entre le cristal et la charge, la croissance s'arrêtera (Taber, 1917).

- La présence du film est déterminée par le bilan énergétique des tensions interfaciales. Il faut que la tension interfaciale entre le cristal et la charge soit supérieure à la somme des tensions interfaciales entre la charge et la solution et le cristal et la solution.
- La présence du film de solution est limitée par le poids de la charge imposée. Plus le poids est important plus l'épaisseur du film est petite (Becker & Day, 1916).

Si le film est présent, la concentration dans le film de solution doit être sursaturée par rapport aux faces contraintes.

Pour les promoteurs de la force de cristallisation, la sursaturation du film de solution se fera par diffusion du soluté à partir de la solution environnante. La diffusion du soluté est fonction d'un gradient de concentration<sup>‡</sup> entre la solution et le film interfacial qui dépend de différents paramètres cinétiques. La diffusion sera assurée si la concentration dans le film de solution est inférieure à la concentration dans la solution globale.

Trois facteurs influent sur le gradient de concentration et donc sur la diffusion :

- La vitesse d'évaporation (déterminée par l'humidité relative, HR ? ambiante et la température) qui permet l'augmentation de la concentration de la solution globale. Si la vitesse est trop rapide, la sursaturation critique de la solution sera rapidement atteinte provoquant la nucléation de germes qui diminueront la concentration de la solution.
- La vitesse de croissance des faces latérales, qui va limiter l'augmentation de la concentration de la solution. Si elle est rapide, l'excès de soluté dans la solution globale sera consommé, empêchant l'augmentation de la concentration dans la solution ; si elle est lente, un excès de soluté dans la solution globale pourrait diffuser à travers le film interfacial.
- Si un excès de soluté est disponible, la faible épaisseur du film interfacial va limiter la vitesse de diffusion (Becker & Day, 1916). La diffusion diminue de deux ordres de grandeur par rapport à la solution globale lorsque l'épaisseur du film est de l'ordre de quelques nanomètres (Alcantar *et al.*, 2003).

---

<sup>‡</sup> La diffusion est régie par la loi de Fick qui dans le cas unidirectionnel donne:  $J = -D (dC/dx)$  le signe « - » traduit le fait que la diffusion a lieu des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations selon l'axe x. D est le coefficient de diffusion et J le flux de diffusion.

L'obtention de la sursaturation du film de solution par rapport aux faces contraintes est donc fonction des trois facteurs cités ci-avant qui sont interdépendants.

La force de cristallisation semble donc être un processus dynamique contrôlé par des paramètres cinétiques tels que la vitesse d'évaporation et la vitesse de croissance du cristal.

Le développement d'une force de cristallisation est un concept invalidé expérimentalement par d'autres expériences.

Pour Kopp (1855), Bruhns et Mecklenburg (1913), ce n'est pas la croissance des faces contraintes du cristal qui lui permet de se soulever et donc d'exercer une force, que Becker et Day (1905) ont nommé force de cristallisation. Ce sont l'adsorption et les forces capillaires qui permettent le soulèvement du cristal et l'insertion du film de solution sursaturée\*.

A cette assertion, Becker et Day (1916) répliquent que la capillarité dans une solution qui s'évapore totalement ne peut avoir d'autres effets que de presser le cristal contre le fond du bécher avec une force  $2\sigma V/d^2$  où  $\sigma$  est la tension de surface,  $V$  le volume de la goutte de liquide entre le cristal et la base du bécher et  $d$  la distance séparant les deux.

L'adsorption ne fait, d'après Becker et Day (1916) que retarder la diffusion du soluté dans le film de solution et diminuer la vitesse de croissance au lieu de la promouvoir.

#### **1.2.4.1 Lacunes et biais dans les travaux expérimentaux**

Les publications des expériences des promoteurs de la force de cristallisation présentent peu d'informations concernant les conditions environnementales et leurs contrôles. Pourtant ces paramètres sont déterminants dans la croissance du cristal, comme expliqué précédemment. De plus, le protocole de mesure n'est pas toujours explicité et des lacunes persistent quant à la précision des appareillages utilisés.

#### **Les conditions environnementales**

Le développement de la force par croissance des faces contraintes semble régi par les paramètres cinétiques (humidité relative, température, sursaturation relative de la solution globale, forces locales imposées par la contrainte globale sur la surface du cristal, solubilité du cristal). Pourtant, la température et l'humidité relative auxquelles sont menées les expériences ne sont pas toujours indiquées et ne semblent pas avoir été contrôlées, bien que de ces paramètres dépende la force motrice de cristallisation. De plus, la solubilité des cristaux utilisés (Annexe I) par les trois auteurs varie beaucoup avec la température (Mullin, 1972).

Correns et Steinborn indiquent des valeurs de sursaturations « finales » de la solution, mais aucune information n'est donnée sur la méthode employée pour les mesurer.

Par ailleurs, le poids de la charge utilisée est rarement indiqué et aucune information n'est donnée sur la pression totale imposée dans les publications de Becker et Day (1905, 1916) et Taber (1916).

Enfin, aucun auteur ne mentionne la possibilité de vibrations qui au même titre que le papier filtre auraient pu provoquer l'insertion d'un film de solution sursaturée par succion sur la face contrainte lors de la perte de contact sporadique entre le cristal et la charge, sans nécessiter de diffusion.

---

\* Bruhns et Mecklenburg n'expliquent pas comment ces forces produisent ce soulèvement du cristal

Le manque d'information sur les conditions environnementales ne nous permettent pas de connaître précisément les conditions nécessaires au développement d'une force de cristallisation et laissent planer un doute sur les résultats obtenus.

### Mesures et appareillages.

Becker et Day (1905,1916) et Taber (1916) utilisent pour les mesures de variation de taille un sphéromètre à vis d'une précision de mesure de 10µm. L'augmentation de taille mesurée est généralement inférieure à l'erreur de mesure de l'appareillage !

Ces mesures sont faites à intervalles réguliers. Le protocole de mesure n'est pas détaillé. Il est donc impossible de savoir si les mesures ont été réalisées *in-situ* ou *ex-situ*. Dans ce dernier cas de figure, le plus vraisemblable, le cristal a dû être extrait de la solution, mesuré et à nouveau immergé et contraint dans la solution. Si aucune précaution n'a été prise lors de l'extraction du cristal hors de la solution, des gouttelettes de solution ont pu rester à la surface du cristal et ont rapidement pu provoquer la précipitation de matière par évaporation, faussant ainsi, les résultats des mesures.

Correns et Steinborn (1939) utilisent pour leurs mesures un appareil spécifique, dont une représentation schématique est donnée dans la figure I-5. Cet appareillage leur permet de s'affranchir de la sortie du cristal de la solution et des inconvénients que cela entraîne. Mais les chercheurs indiquent eux-mêmes que l'appareillage, en partie réalisé en aluminium, a tendance à fléchir sous le poids de la charge ajoutée, faussant les résultats. Aucune indication n'est spécifiée sur la position de départ, la valeur zéro de référence à partir de laquelle les mesures de croissance ou de dissolution sont enregistrées. Si la position 0 est enregistrée après avoir imposé la charge, la mesure qui s'en suit sera correcte, le fléchissement ayant été pris en compte. En revanche, si la position 0 est enregistré avant l'application de la charge, le déplacement dû au fléchissement de l'appareillage n'aura pas été pris en compte et faussera les mesures.

En 1949, Correns améliore le système de mesure de la variation de taille verticale (dans la direction de la contrainte) qui devient plus précis. Malgré cela, des problèmes techniques (fléchissement, position 0 de référence, contrôle des paramètres environnementaux) persistent et fait douter de la précision et la valeur des résultats obtenus.

## I.2.4.2 Les biais théoriques

Les promoteurs de la force de cristallisation observent et mesurent une croissance du cristal contre une contrainte uniaxiale. La première partie de ce paragraphe met en évidence la thermodynamique de la réaction qui est défavorable à un tel comportement. La seconde partie présente les premières critiques de l'expression de la pression de cristallisation donnée par Correns et Steinborn (1939) ainsi que les discussions actuelles sur la validité de cette expression.

### A La thermodynamique de la réaction

D'un point de vue thermodynamique, au départ des expériences explicitées ci-avant, le cristal et la solution sont en équilibre:

$$\mu_{(K)} = \mu_{(Ceq)} = RT \ln a_0 \quad (40)$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $a_0$  l'activité de la solution à saturation et  $\mu_{(K)}$  le potentiel chimique d'une molécule de soluté dans le cristal et  $\mu_{(Ceq)}$  le potentiel chimique d'une molécule de soluté dans la solution saturée.

Le système étant constitué de deux phases (solide et liquide) l'enthalpie molaire et le potentiel chimique sont confondus. La température et le nombre de molécule de soluté sont fixes. Lorsqu'une contrainte uniaxiale est appliquée sur la face du cristal, la variation du potentiel chimique peut alors s'écrire sous la forme :

$$d\mu_{(face\ contrainte)} = VdP \quad (41)$$

Le potentiel chimique d'une molécule de soluté de la face contrainte du cristal va augmenter :

$$\mu_{(face\ contrainte)} > [\mu_{(film\ de\ solution)} = \mu_{(Ceq)}] \quad (42)$$

soit

$$\Delta\mu = \mu_{(face\ contrainte)} - \mu_{(film\ de\ solution)} > 0 \quad (43)$$

avec

$$\Delta\mu = RTLn \frac{a}{a_0} \quad (44)$$

Le retour à l'équilibre du système au niveau de la face contrainte doit se faire par augmentation de la concentration dans le film de solution avec migration du soluté vers le lieu de potentiel chimique le plus bas afin de minimiser l'enthalpie libre du système (conformément au second principe de la thermodynamique).

L'augmentation de la concentration dans le film de solution est obtenue par dissolution des faces contraintes. La quantité de matière dissoute nécessaire à l'obtention d'une concentration d'équilibre par rapport à la face contrainte est fonction de deux paramètres :

- La charge imposée : plus la charge sera importante, plus la quantité dissoute nécessaire à l'obtention de l'équilibre entre la face contrainte et le film de solution sera importante.
- La solubilité du cristal sous la face contrainte, qui dépend du type de cristal et du plan cristallographique considéré.

La dissolution des faces contraintes va entraîner l'augmentation de la concentration du film de solution qui sera alors supérieure à la concentration dans la solution globale de potentiel chimique  $\mu_{(l)}$  :

$$\mu_{(film\ de\ solution)} > \mu_{(l)}$$

Les molécules de soluté vont diffuser vers la zone où le potentiel chimique est le plus bas afin de rétablir un équilibre, à une vitesse qui dépend du gradient de concentration entre le film et la solution globale. La concentration dans la solution va alors augmenter et le retour à l'équilibre sera obtenu par la croissance des faces latérales non contraintes. Si la sursaturation critique est atteinte, l'équilibre sera obtenu par formation de germes dans la solution.

Une concentration supérieure à la concentration d'équilibre entre le film et la face contrainte du cristal ne sera donc pas atteinte. Il n'y aura pas croissance des faces contraintes.

Le facteur limitant étant la concentration dans la solution qui elle-même est limitée par de nombreux facteurs comme nous l'avons explicité dans le paragraphe 1.2.1.5.

## B Equation de Correns

L'expression de Correns a été utilisée afin d'expliquer la dégradation des matériaux par la cristallisation des sels solubles tels que le sulfate de sodium et le chlorure de sodium. Pour qu'il y ait dégradation, il faut que la pression développée par le sel soit supérieure à la résistance en traction des matériaux (Muttoni & Croset, 2004).

Düttlinger et Knöfel font remarquer en 1993, que l'équation proposée par Correns n'est valable que pour des rapports de sursaturation faibles pour lesquels la pression développée n'est pas suffisante pour détériorer des matériaux poreux de construction courants. En effet, lorsque la pression augmente, la solubilité du sel augmente aussi (principe de Le Chatelier), ce qui diminue le rapport de sursaturation.

Winkler et Singer (1972) calculent que la halite développerait une pression de cristallisation de 0,23 MPa lorsque le degré de sursaturation de la solution serait de 10.

Les valeurs de sursaturation qu'il faut pour obtenir des intensités de pression nécessaires à la dégradation des pierres\* sont donc irréalistes, ainsi que le signalent plusieurs auteurs (Rodriguez-Navarro & Doehne, 1999, Snethlage & Wendler, 1997).

Il semble improbable que les valeurs utilisées soient atteignables sans qu'il y ait nucléation de germes. Le degré maximum de sursaturation obtenu par Tang en 1993, dans une gouttelette de NaCl en suspension (où toute nucléation hétérogène est exclue) est de l'ordre de 2. « Il est donc réaliste de penser qu'un degré suffisant de sursaturation ne peut pas être atteint dans une roche où de nombreux sites de nucléation hétérogène sont présents. Pourquoi la solution ne fournirait-elle pas plutôt les éléments nécessaires à la croissance d'un cristal non contraint qui pourrait servir de germe ? » (Price cité dans Goudies, 1997).

Cette équation ne serait donc pas utilisable pour expliquer les dégradations observées.

On peut également déduire de cette équation que les sels ayant un volume molaire important seraient peu nocifs et développeraient de faibles pressions de cristallisation\*. Pourtant, dans la nature, ce fait n'est pas vérifié. Le sulfate de sodium réputé comme étant le sel le plus nocif dans l'altération des pierres de construction a un volume molaire de  $53,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  dans sa forme anhydre (thénardite) et de  $217,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  dans sa forme hydratée (mirabilite) (Hammecker, 1993). Ce sel, très nocif, a un très grand volume molaire, alors que la nitre qui a un volume molaire beaucoup plus petit ( $\text{KNO}_3$ ,  $V = 47,81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) n'est généralement pas à l'origine de l'altération des pierres.

On peut aussi remarquer que cette équation ne fait pas intervenir de paramètres liés au sel (agencement des atomes du système cristallin, propriétés élastiques et plastiques des cristaux, tensions de surface entre la paroi du pore et le cristal, etc).

Dernièrement, Flatt *et al* (2007) ont fait une critique de l'équation de Correns (1949) :

$$P_c = \frac{RT}{V} \ln \frac{C}{C_{eq}}$$

En particulier, cette équation ne rend pas compte de la variation de volume molaire  $\Delta V$  lorsqu'une contrainte uniaxiale est appliquée au cristal.

---

\* La résistance en traction du grès s'échelonne de 1 à 2 MPa, celle du marbre de Carrare de 2 à 15 MPa.

\* Dans l'équation de Correns  $V$ , le volume molaire étant en dénominateur.

Elle n'est valable que pour des cristaux monomoléculaires, dans des solutions idéales car les concentrations ne sont pas exprimées en terme d'activité.

Cette équation ne s'applique que pour des cristaux sous forme anhydre. En effet, le nombre de molécule d'eau dans le cristal n'est pas pris en compte.

Flatt (2002) réexprime alors l'équation de Correns pour une solution idéale en incluant les activités de l'eau et des ions en terme de fraction molaire :

$$P_c = \frac{RT}{V} \left[ n_{ions} \ln \left( \frac{x}{x_0} \right) + n_{eau} \ln \left( \frac{1 - n_{ions}x}{1 - n_{ions}x_0} \right) \right] \quad (45)$$

où  $n_{ions}$  et  $n_{eau}$  sont respectivement le nombre d'ions dans le cristal et le nombre de molécules d'eau,  $x$  la fraction molaire de sel en solution et  $x_0$  la fraction molaire de sel à saturation.

Steiger (2005b) réécrit l'équation de Correns pour une solution idéale où l'activité ionique est exprimée en molalité et l'activité de l'eau en terme de fraction molaire :

$$P = \nu \frac{RT}{V} \left( \ln \frac{m}{m_0} + \frac{\nu_0}{\nu} \ln \frac{x_{eau}}{x_{eau0}} \right) \quad (46)$$

Où  $\nu$  le nombre total d'ions après dissolution complète du sel,  $m$  la molalité en solution et  $m_0$  la molalité de la solution saturée,  $\nu_0$  le nombre de molécule d'eau dans le cristal,  $x_{eau}$  la fraction molaire de l'eau dans la solution et  $x_0$  la fraction molaire de l'eau à saturation.

La figure I-9 montre la variation de la pression de cristallisation pour un cristal de sulfate de sodium calculée à partir de l'équation de Correns (1949), modifiée par Flatt (2002) puis par Steiger (2005b).

Afin d'estimer l'influence de la non-idéalité de la solution sur la pression de cristallisation Flatt *et al.*, 2007 ont calculé les coefficients d'activité et l'activité de l'eau dans une solution sursaturée d'alun de potassium en utilisant l'approche de Pitzer (1991) (Figure I-10)

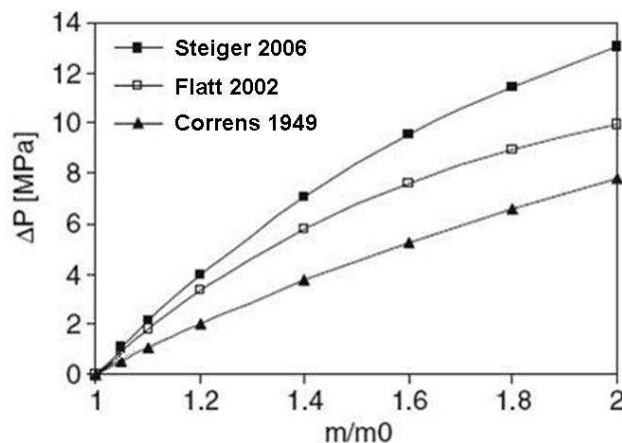


Figure I-9 : Pression de cristallisation du sulfate de sodium en fonction de la sursaturation relative, graphique adapté de Flatt *et al.*, 2007.

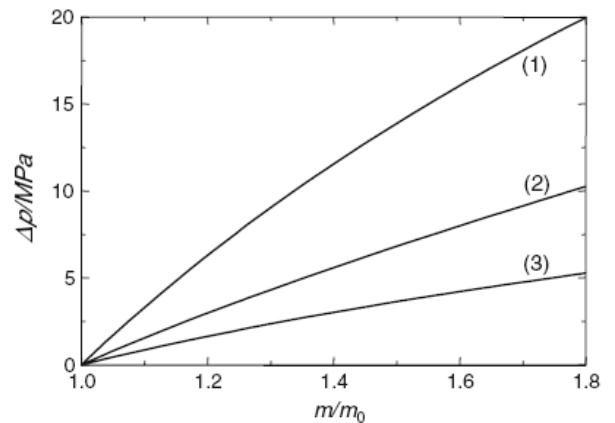


Figure I-10 : Pression de cristallisation de l'alun de potassium calculée pour une solution idéale (1), pour une solution où l'activité est calculée avec l'approche de Pitzer (2), selon Correns (3) (tirée de Flatt *et al.*, 2007)

Les résultats obtenus par les différents auteurs mettent en évidence les erreurs engendrées par les imprécisions de l'équation de Correns qui sous estimait les pressions de cristallisation.

Pourtant certains paramètres liés à la compressibilité du cristal ne sont pas considérés.

De nombreux doutes ont donc été émis quant à la validité des résultats expérimentaux. L'équation de Correns a été modifiée plusieurs fois et plusieurs auteurs ont remis en cause le concept de pression de cristallisation.

### **I-3 Les modèles et les développements théoriques récents**

Actuellement, plusieurs auteurs ont proposé de nouveaux modèles théoriques pour expliquer la dégradation des matériaux poreux par la cristallisation des sels (Benavente, 1999, Scherer, 1999, Flatt, 2002, Steiger, 2005, Scherer, 2004, Coussy, 2006). Ils offrent un calcul de la pression de cristallisation en s'appuyant sur les travaux de Correns et Steinborn ainsi que Wellman et Wilson (1965, 1968) en considérant à la fois le degré de sursaturation de la solution et l'effet de la courbure de l'interface cristal-liquide. Ils utilisent donc un concept issu d'expériences à l'échelle macroscopique pour expliquer la pression développée, à une échelle microscopique, par un sel dans un pore.

#### **Premier modèle : une situation d'équilibre du cristal**

Tous les premiers modèles proposés supposent une situation où le cristal est en équilibre mécanique (Scherer, 1999, Flatt, 2002). Au départ, le cristal croît librement, mais lorsque sa surface arrive à une distance finie de la paroi du pore, des forces intermoléculaires vont agir à travers le film d'une épaisseur de quelques nanomètres (Scherer, 1999). Ces forces d'interaction sont la somme algébrique des forces de Van Der Waals, des liaisons polaires et des forces électrostatiques. L'ensemble de ces forces est lié aux tensions interfaciales entre le cristal et la paroi du pore ( $\gamma_{cp}$ ), le cristal et la solution ( $\gamma_{cs}$ ) et la paroi du pore et la solution ( $\gamma_{ps}$ ) avec :

$$\Delta\gamma = \gamma_{cp} - \gamma_{cs} - \gamma_{ps} \quad (48)$$

À une distance finie, si la somme des forces est attractive ( $\Delta\gamma > 0$ ), le cristal entrera en contact direct avec la paroi du pore. Le film de solution à l'interface cristal-pore sera éjecté. Une fois l'interface cristal-pore formée, une nouvelle croissance du sel sera impossible, du moins par transport de solution, et aucune pression de cristallisation ne sera générée.

Dans le modèle de Scherer, l'ensemble des forces est répulsive ( $\Delta\gamma < 0$ ), le cristal n'entre pas en contact direct avec la paroi du pore, le film de solution sera alors maintenu à l'interface. L'ensemble de ces différentes forces répulsives évitant le contact direct constitue la pression de disjonction (« $P_d$  : the disjoining pressure »). Si la pression exercée par le cristal en croissance atteint la valeur de la pression de disjonction, le cristal entrera en contact direct avec la paroi du pore car le film de solution interfacial sera expulsé et aucune pression ne pourra plus être développée par croissance du cristal (Scherer, 2000). La pression de disjonction (liée à  $\Delta\gamma$ ) est donc la limite supérieure de la pression de cristallisation.

Dans le modèle de Scherer la pression de disjonction est supérieure à la pression exercée par le sel en croissance, il n'y a donc pas de contact et un film de solution est en contact avec l'ensemble du cristal. L'argument clé est de considérer que les extrémités libres (non contraintes) et les bords du cristal sont en contact avec une solution de concentration égale du fait de la diffusion. La concentration saline sur le côté du cristal est alors plus importante que ce que demande la courbure locale (d'après l'équation de Freundlich) et cela produit une force poussant à la croissance du cristal vers la paroi du pore. En croissant, le cristal va exercer une contrainte radiale en compression sur la paroi du pore  $\sigma_r$ . (Scherer 2000):

$$\sigma_r = -P_l - P_d + \frac{\gamma_{ps}}{r_p} \quad (49)$$

Avec  $P_l$  la pression dans la solution,  $P_d$  la pression de disjonction,  $\gamma_{ps}$  la tension interfaciale entre la paroi du pore et la solution et  $r_p$  la paroi du pore.

A partir de cette équation il apparaît que la contrainte exercée par le cristal est relié à la taille du pore, les plus petits pores générant les pressions les plus élevée (Flatt, 2002).

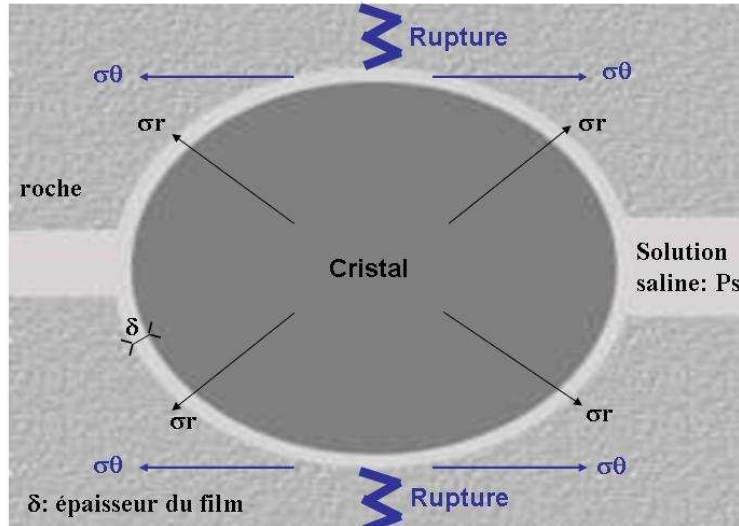


Figure I-11 : Schéma du modèle défini par Scherer (2000). Les contraintes circonférentielles  $\sigma_\theta$  provoquent la rupture du matériau

Cette contrainte radiale en compression produit une contrainte circonférentielle en traction  $\sigma_\theta$  qui est la source de détérioration (Figure I-11) car les matériaux pierreux ont une faible résistance à la traction. Pour qu'il y ait altération du matériau pierreux il faut que ces contraintes circonférentielles soient exercées à travers une grande partie du matériau (Scherer 1999, Flatt, 2002).

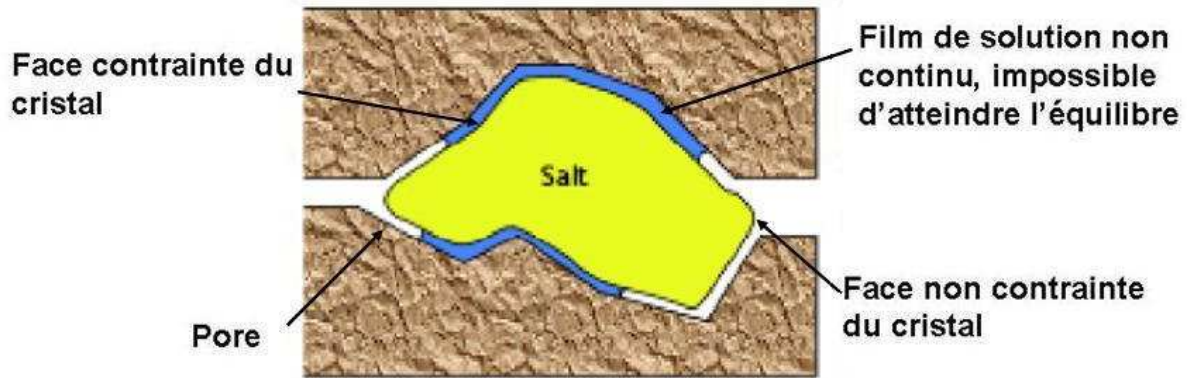
Avec ce modèle, il a été calculée qu'une pression susceptible de dégrader les matériaux poreux (à l'échelle du mégapascal) ne serait atteinte que dans de très petits pores, inférieurs à 10-50 nm (Scherer, 2005) ou inférieurs à 4 nm dans le cas du NaCl (Flatt, 2002, Rijnier, 2004), qui sont faiblement représentés dans la plupart des matériaux de construction tels que la brique et le mortier. C'est pourquoi un autre modèle est proposé où le cristal n'est plus en équilibre mécanique.

### Pression de cristallisation : une situation de non équilibre du cristal

Scherer (2004), étend son approche à des situations de non équilibre qui pourraient expliquer pourquoi des détériorations sont observées dans la réalité sur des matériaux ne possédant pas de pores nanométriques. Il s'intéresse aux situations spécifiques de montée capillaire ou d'évaporation couramment rencontré sur les bâtiments. Dans une situation d'évaporation rapide (Figure I-12), le film de solution est discontinu et toutes les faces du cristal ne sont pas en contact avec la solution saline. Seuls des paquets de solutions sont piégés entre de cristal et la paroi alors que les extrémités libres de croître en contact avec l'air.

De fortes sursaturations sont atteintes dans ces paquets de solution, car les ions ne peuvent plus diffusés vers les extrémités non contraintes. Cela expliquerait le développement de pressions importantes dans de plus grand pores.





**Figure I-12 : Représentation schématique du modèle de Scherer (2004) d'un cristal confiné entre les parois du pore pendant une phase d'évaporation ; seules les faces contraintes du cristal sont en contact avec la solution.**

Steiger souligne le fait que le cristal est soumis à une contrainte anisotrope et que toutes les faces du cristal ne sont pas en équilibre avec la solution sursaturée (2005). Il complète l'approche de Scherer en utilisant les potentiels chimiques des faces contraintes et non contraintes des cristaux confinés (2005b).

Il insiste sur la nécessité de considérer l'évolution de la pression de cristallisation dans un matériau poreux comme un processus dynamique, comme une situation sans équilibre, contrôlée par des paramètres cinétiques tels que l'évaporation, le refroidissement, la disponibilité de la face non contrainte et la vitesse de croissance de cette face qui peut être expliquée par le modèle de Scherer (2005). Il reconnaît, en accord avec Scherer, que des fortes pressions peuvent être générées de façon transitoire lors de phénomènes d'évaporation ou de refroidissement rapide et propose une approche pour appréhender le fait que la géométrie des pores, et donc des cristaux qui y croissent, n'est pas régulière (2005b).

Ces modèles ne permettent pas d'expliquer certaines observations telles que le fait que différents sels cristallisent dans des pores de tailles différentes et causent des dégâts différents (sulfate de sodium et chlorure de sodium, Rodriguez-Navarro, 1999) ainsi que les détériorations engendrées par le chlorure de sodium, qui ne peut atteindre des sursaturations suffisantes pour développer une forte pression de cristallisation. Ces modèles thermodynamiques ne rendent pas compte des facteurs cinétiques, comme la vitesse de croissance des cristaux (Charola, 2005) qui influence pourtant la morphologie des cristaux et le degré de détérioration comme l'a confirmé expérimentalement Von Konow en 2001.

#### I-4 Conclusion : Force de cristallisation, pression de cristallisation

La force de cristallisation est la force exercée par un cristal lorsque ce dernier croît contre une force extérieure. Ce concept est basé sur des études expérimentales multiples réalisées entre le milieu du XIX<sup>ème</sup> et le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle par Lavalley (1853), Becker et Day (1905, 1916), Taber (1916) et Correns et Steinborn (1939, 1949).

Ces scientifiques ont constaté qu'un cristal immergé dans une solution sursaturée était capable de repousser son propre poids et d'exercer ainsi, une force par croissance à partir des arêtes de la face basale, qui a été quantifiée en ajoutant des charges de poids différents.

Très tôt des résultats contradictoires ont été obtenus par Kopp (1855), Bruhns et Mecklenburg (1913) ainsi que par les promoteurs de la force de cristallisation eux-mêmes.

Toutes ces études ont été réalisées à l'aide d'appareils astucieux mais probablement imprécis. Dans ces expériences variées, certains paramètres expérimentaux (humidité relative, température, sursaturation de la solution) ne semblent pas avoir été contrôlés (peu d'informations sont fournies dans leurs publications) voire probablement complètement négligés (comme les vibrations). Ce manque d'informations sur ces paramètres qui contrôlent les facteurs cinétiques de la croissance laisse supposer que des biais expérimentaux ont pu fausser les résultats et mener les chercheurs à des interprétations discutables voire erronées car non conciliable avec les théories actuelles de la croissance cristalline. D'un point de vue thermodynamique, le comportement d'un cristal contraint est contraire aux résultats obtenus par Becker et Day (1905), Taber (1916), Correns et Steinborn (1939, 1949). Un cristal va croître dans des zones énergétiquement favorables, c'est-à-dire dans les zones de moindres contraintes. Il semble alors improbable qu'un cristal puisse exercer une force lors de sa croissance. Comment cette force peut-elle être transmise à travers un film liquide ?

A partir de résultats expérimentaux, Correns et Steinborn ont développé une équation permettant de quantifier la pression de cristallisation. Cette dernière a été fortement critiquée à cause des valeurs irréalistes de sursaturation nécessaires pour obtenir de fortes pressions de cristallisation. De plus, de nombreux paramètres n'ont pas été pris en compte (nombre d'ions dans le cristal, molécules d'eau pour les cristaux hydratés, non idéalité des solutions sursaturées...) mettant en doute la validité de cette expression qui a dû être ajustée et complétée.

L'ordre de grandeur des forces calculées même sous faibles sursaturations est trop élevé par rapport aux propriétés rhéologiques du cristal (plasticité, fluage).

Récemment, des développements théoriques sur la pression de cristallisation à l'échelle du pore ont été effectués afin d'expliquer les dégradations des pierres par la cristallisation des sels solubles. Dans ces modèles, la pression de disjonction, permet la présence d'un film de solution interfacial nécessaire à la croissance de la face. Si la valeur de la pression de cristallisation atteint celle de la pression de disjonction, le film sera éjecté de l'interface et un contact-cristal paroi du pore sera créé. Ainsi, la pression de disjonction est la limite supérieure de la pression de cristallisation. La pression de cristallisation serait un processus dynamique contrôlé par des paramètres cinétiques tels que la vitesse d'évaporation ou de refroidissement de la solution, la disponibilité et la croissance des faces non contraintes du cristal. La pression

est aussi dépendante des propriétés de surface de la charge imposée. Aucune étude expérimentale n'a pu valider ces concepts théoriques.

Il semble donc indispensable de reproduire les expériences de croissance d'un cristal contraint en contrôlant très rigoureusement les paramètres environnementaux tels que l'humidité relative, la température, le poids et les propriétés de surface de la charge utilisée, la sursaturation de la solution, les vibrations environnementales afin de comprendre l'impact de ces paramètres sur le comportement du cristal sous charge. Pour cela l'utilisation de techniques de mesures précises et fiables est primordiale dans le but de valider ou d'invalidier l'existence de la force de cristallisation et du traitement théorique qui en est donné, qui est l'objet de ce travail.

***Deuxième Partie : Matériel et Méthodologie***

<b>II. Matériel et Méthodologie .....</b>	<b>48</b>
<b>II.1 Matériels.....</b>	<b>48</b>
II.1.1 Choix du cristal de KCl .....	48
II.1.2 Propriétés du chlorure de potassium.....	50
II.1.3 Les cristaux de KCl utilisés .....	53
II.1.4 Etat de surface des cristaux utilisés .....	53
II.1.5 La photoélasticimétrie .....	55
<b>II.2 Caractérisation des cristaux : mesures physiques globales.....</b>	<b>56</b>
II.2.1 Variation de dimension et mesure .....	56
II.2.2 Variation de poids.....	60
<b>II.3 Caractérisation des cristaux : Observation des états de surface .....</b>	<b>60</b>
II.3.1 Observation qualitative des états de surface par microscopie .....	60
II.3.2 Etude quantitative de la variation des états de surface : la microscopie à force atomique .....	64
<b>II.4 Mode opératoire et mise en place du dispositif expérimental de croissance du cristal contraint .....</b>	<b>73</b>
II.4.1 Obtention de la sursaturation de la solution par évaporation .....	73
II.4.2 Expériences de croissance de cristaux en solution .....	74

## II. Matériel et Méthodologie

L'étude du comportement d'un cristal sous charge a été menée afin de répéter rigoureusement les expériences de Becker & Day (1905), Taber (1916) et Correns & Steinborn (1939, 1949). La mise en place d'un dispositif expérimental spécifique a été nécessaire à l'obtention de résultats précis. Afin de comprendre l'influence des paramètres environnementaux sur la croissance des cristaux, l'humidité, la température, les vibrations et la concentration de la solution ont été contrôlées. Les mesures de variations de dimension et de poids du cristal ont été réalisées avec des appareillages de précision. L'observation des changements d'état de surface des différentes faces du cristal a été réalisée à l'aide de différentes techniques microscopiques explicitée ci-après.

### II.1 Matériels

#### II.1.1 Choix du cristal de KCl

Afin d'attribuer le développement de la force linéaire à la croissance des faces contraintes du cristal, les propriétés de ces dernières doivent répondre à des caractéristiques précises. Nous avons choisi de travailler avec un système simple pour s'affranchir de certains paramètres tels que l'anisotropie et les différentes énergies de surface des faces du cristal qui rendraient complexe l'interprétation des résultats.

Le cristal sélectionné ne doit pas présenter de phases hydratées dans les conditions expérimentales afin que le changement éventuel de volume du cristal ne puisse pas être produit par l'hydratation, mais seulement par la croissance du cristal.

Enfin, la cristallisation des sels étant reconnue comme principale cause d'altération des biens culturels, le sel utilisé doit être présent dans les pierres et reconnu comme agent de dégradation des pierres de constructions.

C'est pourquoi, les expériences de Correns n'ont pas été reproduites avec l'alun de potassium ( $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Ce sel hydraté n'est pas présent dans les pierres en œuvre et n'est pas reconnu comme agent d'altération. Il a un faciès cristallin essentiellement octaédrique, délimité typiquement par des faces de formes  $\{111\}$   $\{100\}$  et  $\{110\}$ . L'importance relative de ces faces, et donc la morphologie octaédrique des cristaux d'alun de potassium, dépend de la procédure de croissance du cristal et du degré de sursaturation auquel il a cru (Buckley, 1961). Lorsque le degré de sursaturation est élevé et que la diffusion de la solution vers la surface du cristal rapide, les faces qui présentent des vitesses de croissance élevées telles que (110) et (100) vont disparaître rapidement. Seules les faces (111) subsisteront, formant ainsi, un cristal purement octaédrique. Les différentes faces du cristal n'ont donc pas les mêmes vitesses de croissance et leurs énergies de surface sont différentes.

Nous nous sommes orientés vers les cristaux du système cubique, dont les faces ont toutes les mêmes propriétés, réactivités, et sont chimiquement identiques. Elles présentent les mêmes états de surface et le mécanisme d'intégration des unités de croissance en surface est identique. Le mode de croissance est le même pour les six faces du cube.

Des tests préliminaires de croissance en solution, de germes cubiques, ont été réalisés avant de se procurer dans le commerce des monocristaux du sel choisi. Ces tests ont pour objet de vérifier la qualité cristalline de la croissance en fonction de certains paramètres environnementaux.

Les premiers tests ont été réalisés avec un cristal d'halite (NaCl), agent reconnu d'altération des pierres (Prebble, 1967, Charola, 2000, Arnold, 1984). Il cristallise dans un arrangement atomique cubique à faces centrées et présente une morphologie cristalline cubique {100}. Les vitesses de croissance de ces faces sont donc égales.

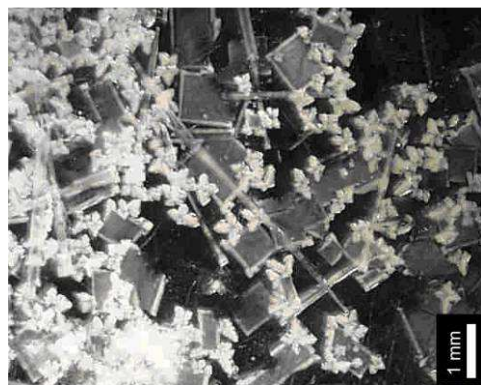
De plus, le NaCl s'hydrate (sous la forme  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) seulement à des températures bien inférieures aux températures utilisées dans nos expériences (inférieures à  $0,1^\circ\text{C}$ ) (Williams & Robinson, 1981), nous permettant de nous affranchir des variations de volume liées à l'hydratation.

Des difficultés de croissance ont été rencontrées. Plusieurs expériences de croissance d'un germe de NaCl d'environ  $0,5 \text{ mm}^3$ , immergé dans une solution saturée de NaCl, ont été menées dans une enceinte climatique à  $20^\circ\text{C}$  et à différentes humidités relatives afin d'obtenir différentes sursaturation de la solution.

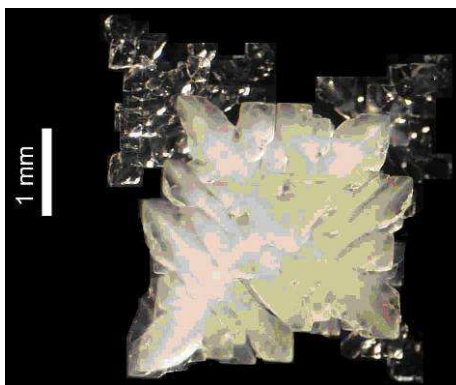
Lors des expériences réalisées à faible sursaturation (70% d'humidité relative ; l'humidité relative du cristal étant de 75% à  $20^\circ\text{C}$ ), aucune croissance n'a été observée après 48h d'évaporation. Lorsque la sursaturation était importante (50% d'humidité relative), de nombreux germes se sont formés et ont cru envahissant la solution après 16h d'évaporation. Ces cristaux sont présents sous diverses morphologies, tels que des plaquettes, des aiguilles et des agglomérats irréguliers (figure II-1). Ces germinations multiples et incontrôlables (« fleur de sel ») ont rendu impossible la croissance du germe initial.

Une dernière expérience de croissance d'un germe de NaCl en solution a été menée avec une sursaturation intermédiaire (60% d'humidité relative). Le cristal obtenu (Figure II-2) présente une croissance dendritique caractéristique.

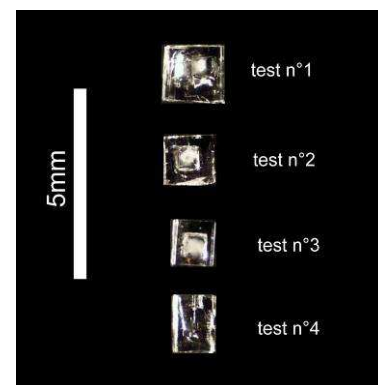
Il est donc difficile d'obtenir des cristaux cubiques de NaCl, avec une bonne qualité cristalline par croissance lente en solution.



**Figure II- 1:** Vue à la loupe binoculaire des plaquettes, aiguille et agglomérats de NaCl obtenus dans les expériences de croissance en solution de NaCl à 50% d'humidité relative à  $20^\circ\text{C}$ .



**Figure II- 2:** Vue à la loupe binoculaire du cristal dendritique de NaCl obtenu dans les expériences réalisées à  $20^\circ\text{C}$  et 60% d'humidité relative.



**Figure II- 3:** Vue en à la loupe binoculaire des cristaux de KCl obtenus à 80% d'humidité et  $20^\circ\text{C}$  après 67.h

C'est pourquoi de nouveaux tests de croissance en solution ont été menés avec un cristal de  $\text{KCl}^{\S}$ . Ce sel est reconnu comme étant un agent d'altération des monuments (Arnold, 1984, Mertz, 2007).

Ce sel présente les mêmes caractéristiques (détaillées dans le paragraphe suivant) que le NaCl. Quatre tests de croissance en solution ont alors été effectués sur des cristaux de KCl dans une chambre climatique à  $20^\circ\text{C}$  et 80% d'humidité relative. Les premiers tests ont été

<sup>\S</sup> Sa forme minéralogique est la sylbite d'après François de Sylvius de la Boe (1614 – 1672), physicien et chimiste néerlandais.

concluants. Les cristaux ont cru régulièrement permettant d'obtenir après 67h des cristaux cubiques avec des faces macroscopiquement lisses (Figure II-3).

Les expériences de croissance d'un cristal contraint ont donc été réalisées avec des cristaux de KCl.

### II.1.2 Propriétés du chlorure de potassium

#### Propriétés cristallographiques

Le chlorure de potassium est un cristal ionique ayant une morphologie cristalline cubique {100}. Il présente un arrangement cubique à faces centrées. Les faces du KCl ont les mêmes propriétés, réactivités et sont chimiquement identiques. Elles présentent le même mécanisme d'intégration des unités de croissance en surface. Le mode de croissance est le même, ainsi la vitesse de croissance de chaque face est identique. Les caractéristiques cristallographiques qui le définissent sont décrites dans le tableau II-1.

	<b>Cristal de chlorure de potassium</b>
<b>Nom minéralogique</b>	Sylvite
<b>Formule</b>	KCl
<b>Morphologie cristalline</b>	{100} cubique
<b>Structure</b>	Cubique à faces Centrées <sup>♦</sup>
<b>Groupe d'espace</b>	Fm3m <sup>♦</sup>
<b>Paramètres de maille</b>	a = 6,293Å, Z = 4, V = 249,23Å <sup>3</sup> <sup>♦</sup>
<b>Clivage</b>	Parfait selon {100}
<b>Masse molaire</b>	74,55 g.mol <sup>-1</sup> *
<b>Densité</b>	1,98 gcm <sup>-3</sup> *

Tableau II- 1: Caractéristiques du cristal de chlorure de potassium (\*Corrigé du Handbook of Chemistry 76th Edition (1986), <sup>♦</sup> webmineral.com)

Dans nos conditions expérimentales, le KCl n'existe que sous sa forme anhydre permettant de s'affranchir des variations de dimension causées par l'hydratation du sel.

De plus il existe une relation linéaire entre la vitesse de croissance du cristal de KCl et la sursaturation de la solution aux faibles concentrations (Haneveld, 1971 figure II- 4, Tengler & Mersmann, 1983, König & Emons, 1987, Qian *et al.*, 1989). *Les valeurs mesurées diffèrent d'une source à l'autre. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que les mesures ont été réalisées dans des conditions expérimentales différentes (dimension du cristal, densité de dislocation, durée expérimentale) qui influencent la vitesse de croissance.*



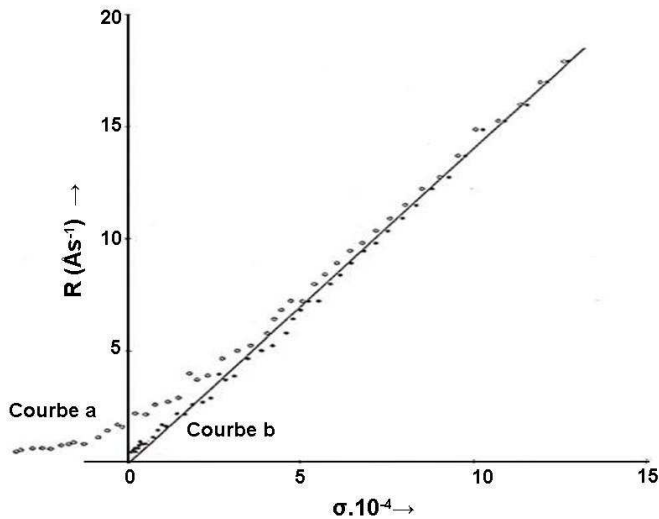


Figure II- 4: Vitesse de croissance  $R$  du KCl en fonction de la sursaturation relative  $\sigma$  à  $40^{\circ}\text{C}$ . La courbe a (pointillés) représente les valeurs expérimentales et courbe b (ligne droite), les valeurs extrapolées. (tirée de Haneveld, 1971)

La vitesse de croissance dépend aussi de la vitesse du flux de solution proche du cristal (cf chapitre I). Qian *et al.* (1989) utilisent la technique MSMPR (Mixed-solution-Mixed-Product-Removal) avec agitation de la solution, König et Emons (1987) utilisent un appareil spécifique où le cristal est en contact avec un flux de solution ayant une vitesse définie. Lorsque le flux de solution en contact avec un cristal augmente, la vitesse de croissance du cristal augmente (Garside, 1976). La vitesse de croissance d'un cristal de KCl en fonction du flux de la solution est donnée par König & Emons (1987) (Figure II-5). En extrapolant, on note que les vitesses de croissance peuvent être dix fois moins importantes lorsque le flux de la solution est nul. Les expériences de cette étude étant réalisées en milieu stagnant, la comparaison des vitesses de croissance du cristal de KCl se fera à partir des valeurs extrapolées.

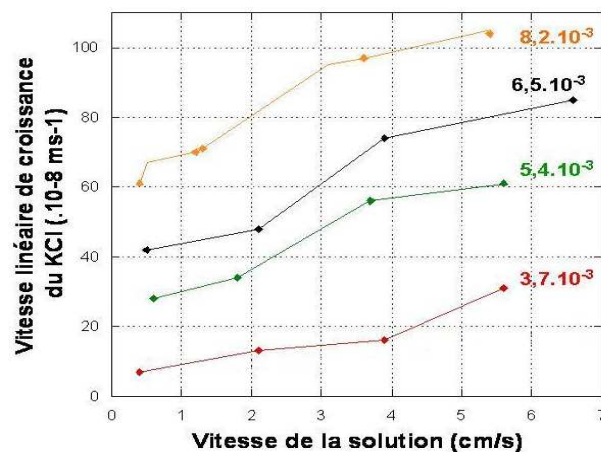


Figure II- 5 : Variation de la vitesse de croissance du cristal de KCl en fonction de la vitesse de la solution pour une sursaturation donnée (tirée des résultats expérimentaux de König & Emons, 1987).

### Le fluage

Ce minéral flue facilement sous un poids (Laurent, 1958). En effet, ce sel a un comportement viscoplastique. Son domaine d'élasticité est très réduit : il est l'objet de déformations permanentes dès qu'il est soumis à des contraintes non isotropes, si faibles soient-elles (Durup & Desgree, 1995). Cette déformation plastique apparaît macroscopiquement comme un glissement sans rotation. C'est en réalité un glissement des dislocations selon un plan cristallographique dense (Laurent, 1958). La déformation de sels gemmes a été étudiée à partir d'éprouvettes taillées dans des carottes de sels (Langer, 1981, Spiers *et al.*, 1990) sous de très hautes pressions (5 à 20 MPa) pendant de longues périodes. Les courbes de fluage se décomposent en deux parties, un fluage transitoire, au cours duquel la vitesse de déformation décroît, avant d'atteindre une valeur stabilisée (fluage stationnaire). En revanche, peu de références bibliographiques existent quant aux vitesses de fluage de sel sous de faibles charges, à cause des difficultés de mesure des faibles vitesses de déformation. La loi de comportement de « Norton-Hoff » est souvent utilisée pour décrire le fluage stationnaire du sel sous de fortes charges, mais cette loi ne peut être extrapolée au cas des faibles charges (Spiers *et al.*, 1990, Bérest *et al.*, 2004).

Nous avons donc réalisé nos propres mesures de fluage (déformation plastique) d'un cristal cubique de KCl de 1cm de côté sous une faible charge (10g) afin de les prendre en compte dans nos résultats. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe II.4.2.5.

### La solubilité

La solubilité molaire d'un sel est définie comme étant le nombre de moles de ce sel que l'on peut dissoudre dans un litre de solution avant qu'un précipité n'apparaisse, à une température et une pression données (Boistelle, 1985). Par convention, un composé est dit soluble si sa solubilité est supérieure à  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ .

Les données de solubilité du KCl divergent selon les sources : Mullin (1972) mesure une solubilité de  $340 \text{ gL}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  soit  $4,56 \text{ molL}^{-1}$  ( $M=74,55 \text{ g mol}^{-1}$ ). L'ouvrage « Handbook of Chemistry » 76<sup>th</sup> Edition (1986) indique une solubilité de  $340,7 \text{ gL}^{-1}$  soit  $4,60 \text{ molL}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

La concentration d'une solution saturée de KCl a donc été déterminée à  $20^\circ\text{C}$  au laboratoire. Pour cela, 35g de KCl en poudre ont été agités pendant 24h dans 100 ml d'eau distillée. Après que la quantité maximale de KCl se soit dissoute à  $20^\circ\text{C}$ , la solution a été filtrée afin d'éliminer le surplus de KCl non dissout. 60  $\mu\text{l}$  de cette solution ont été prélevés, pesés et évaporés. La quantité de KCl cristallisé à partir de 60  $\mu\text{l}$  de la solution a ensuite été pesée afin de déterminer la concentration de la solution. Les résultats obtenus indiquent une solubilité du KCl de  $340 \pm 0,01 \text{ gL}^{-1}$ , ce qui est en accord avec les valeurs données par Mullins (1972). Cette valeur sera utilisée dans tous les calculs de sursaturation relative des solutions de KCl qui suivent.

Le chlorure de potassium a une solubilité directe et suit une loi affine du type  $(S) (T^\circ\text{C}) = 28,1 + 0,28 (T^\circ\text{C})$ . Elle augmente faiblement avec la température (Mullins, 1972) (Figure II-6) (ce qui est très avantageux en cas de légères fluctuations thermiques en cours d'expérience).

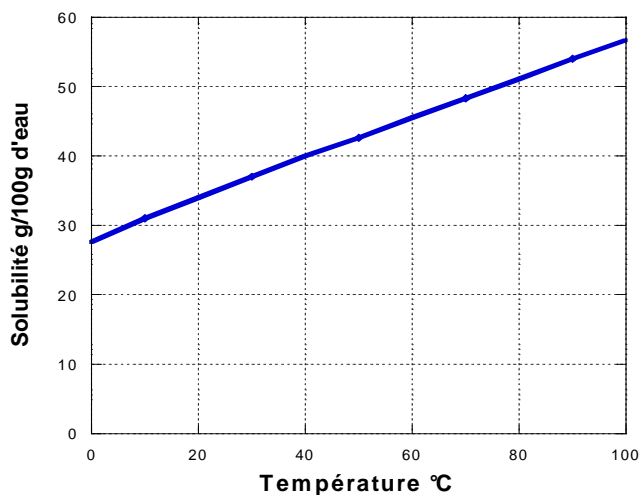


Figure II- 6: Solubilité du KCl en fonction de la température (Mullins, 1972).

### II.1.3 Les cristaux de KCl utilisés

Les cristaux utilisés dans les expériences de croissance sont des monocristaux de KCl. Ils ont été synthétisés industriellement par deux sociétés différentes, Mateck GmbH et Korth GmbH. Les cristaux ont été obtenus suivant deux méthodes : Méthode de Bridgman (1925) (société Mateck) et de Kyropoulos (1930) (société Korth), cette dernière étant une variante de la méthode de Czochralski (1918) (voir annexe II).

Les cristaux ont une pureté chimique de 99,99%. Ils ont été clivés selon (100) et certains polis, afin d'obtenir des cristaux ayant une dimension approximative de 10 mm de côté. Leur poids s'échelonne de 1,74g à 2,35g en fonction de leur taille. Nous avons utilisé des macrocristaux (comme Correns & Steinborn, 1939) afin de simplifier le traitement des données.

### II.1.4 Etat de surface des cristaux utilisés

Les premières expériences ayant montré l'importance de l'état de surface du cristal sur son comportement en solution, nous avons utilisé trois types de monocristaux fabriqués différemment et ayant des états de surface différents: des cristaux grossièrement clivés (Figure II-7), des cristaux clivés puis polis (Figure II-8) et des cristaux parfaitement clivés (Figure II-9). Dans la suite du mémoire ces trois types de cristaux seront respectivement nommés CGC, CP et CPC. Toutes les faces des cristaux sont des faces de type (100).

Le clivage est l'aptitude d'un minéral à se fendre facilement suivant une famille de plans parallèles de moindre résistance appelés plans de clivages. Les plans de clivage dépendent uniquement du plan cristallin et sont perpendiculaires aux liaisons les plus faibles entre chaque unité de la structure cristalline (Foucault & Raoult, 2001). Les cristaux de KCl présentent des plans orthogonaux de clivage parfaits : (100), (010) et (001).

Les cristaux grossièrement clivés (CGC) selon (100) par la société Mateck présentent des plans de clivages délimités par des gradins à bords nets, grossièrement parallèles, qui ont une hauteur maximale de  $162 \mu\text{m}^*$ . Les défauts sur les angles et les arêtes sont des défauts de cassure dus au mode de clivage, au stockage et à la manipulation des cristaux (Figure II-7).

Les cristaux polis (CP) clivés selon (100) et ensuite polis présentent de nombreuses rainures parallèles et rectilignes causées par le polissage (Figure II-8). La profondeur maximale des

\* Cette mesure a été réalisée avec un comparateur de mesure prenant en compte la différence entre la valeur la plus haute et la plus basse mesurées entre deux faces parallèles (cf ci après p59).

rainures est de  $900 \text{ nm}^*$ . Les arêtes et les angles sont droits, mais les faces de polissage n'ont pas respecté la cristallographie (le cristal a subi une torsion lors de la fabrication par la société Mateck).

Les cristaux parfaitement clivés selon (100) par la société Korth (GmbH) ne présentent aucune macrorugosité apparente de surface et sont macroscopiquement lisses. Les arêtes et les angles sont droits (figure II-9).



Figure II- 7: Macrophotographie d'un cristal grossièrement clivé

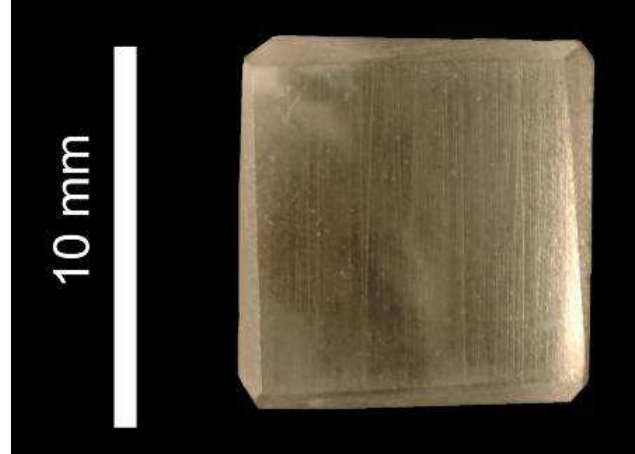


Figure II- 8: Macrophotographie d'un cristal poli

Dans les expériences de croissance, chaque cristal va être contraint sur sa face sommitale (001) par une charge et sur sa face basale ( $00\bar{1}$ ) par le fond du bécher. Le cristal est donc contraint selon la direction [001] (Figure II-10). Les faces latérales (100), ( $\bar{1}00$ ), (010), ( $0\bar{1}0$ ) ne sont pas sous charge, le cristal est donc libre de croître selon les directions horizontales [100] et [010]. Cette notation va être utilisée tout au long du mémoire.

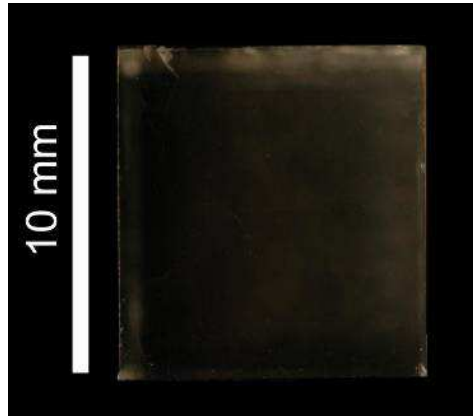


Figure II- 9: Macrophotographie d'un cristal parfaitement clivé

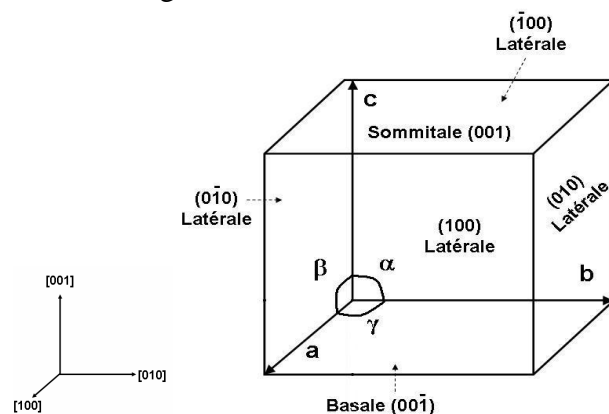


Figure II- 10: Représentation schématique du cristal et de ces faces indexées.

Le chlorure de potassium est un sel hygroscopique (Arnold & Zehnder, 1990). Afin d'éviter tous contact avec de l'eau et l'humidité de l'air, les cristaux ont été manipulés avec des gants et stockés dans des pièces sèches avant et après expérience.

\* Cette mesure a été réalisée à partir de profils de macrorugosité obtenus en microscopie à force atomique (cf ci après p65)

### II.1.5 La photoélasticimétrie

Dans nos expériences, les cristaux sont contraints par un poids posé sur la face sommitale (001). Nous avons utilisé le principe de la photoélasticimétrie afin de savoir si l'ensemble du cristal est contraint de façon homogène sous la charge. En effet, La photoélasticimétrie permet de visualiser les contraintes existant à l'intérieur d'un solide grâce à sa photoélasticité et en transformant un solide monoréfringent (cas de la sylvite) en un solide biréfringent sous l'effet d'une contrainte extérieure. Il s'agit donc d'une méthode optique se basant sur la biréfringence acquise par les matériaux soumis à des contraintes.

La biréfringence est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux.

Par exemple, les milieux uniaxes ont deux indices de réfraction principaux pour une section plane donnée: on les appelle les indices ordinaire ( $n_o$ ) et extraordinaire ( $n_e$ ). La différence  $\Delta n = n_e - n_o$  est appelée biréfringence de la section cristalline. Son maximum caractérise la biréfringence du milieu.

La plupart des corps transparents isotropes, normalement non biréfringents, le deviennent lorsqu'ils sont soumis à des déformations ou des contraintes : c'est la biréfringence accidentelle (Brugger *et al.*, 2003). Les matériaux utilisés en photoélasticimétrie ont une biréfringence accidentelle importante. De plus, les axes de biréfringence d'un corps photoélastique soumis à des contraintes sont les directions principales de déformation, donc les directions principales de contraintes pour un matériau isotrope.

En vue de simuler la répartition des contraintes dans un cristal sous charge, nous avons utilisé un cube de plexiglas de 1cm de côté qui est monoréfringent. Le cube de plexiglas a été placé dans un étau afin de pouvoir lui appliquer une contrainte de plus en plus grande. Ce dispositif est observé par transmission entre deux filtres polarisants (analyseur et polariseur) croisés à 90°. Sans contrainte appliquée, le matériau étant monoréfringent, le cube apparaît éteint.

Lorsqu'on augmente la contrainte imposée en serrant la vis de l'étau, le cube de plexiglas acquiert une biréfringence accidentelle. L'onde lumineuse polarisée rectilignement ressort polarisée elliptiquement. Les deux composantes de l'onde subissent un retard l'une par rapport à l'autre. Ce retard est directement relié aux contraintes présentes dans le matériau.

L'état de contrainte des différentes parties du cube soumises à une faible contrainte est visible grâce aux changements de teinte de biréfringence du cube. Le centre du cristal n'est soumis à aucune contrainte, les contraintes sont réparties au niveau des arêtes et des angles du cube qui adoptent une teinte de biréfringence grise, du premier ordre (Figures II-11 et II-12).

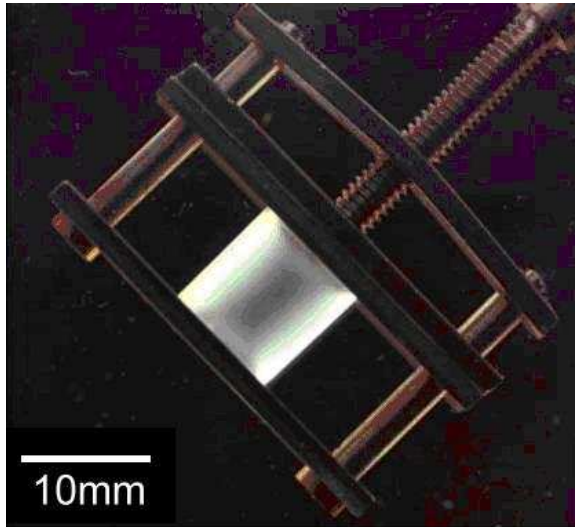


Figure II- 11: Vue au microscope polarisant avec polariseur et analyseur croisés du cube de plexiglas sous faible contrainte.

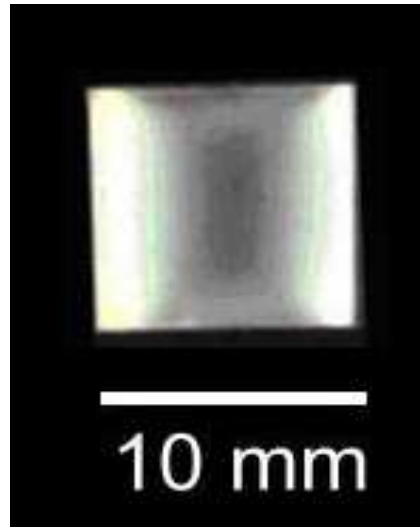


Figure II- 12 : Vue au microscope polarisant avec polariseur et analyseur croisés du cube de plexiglas sous forte contrainte.

La répartition des contraintes au sein du cube de plexiglas a pu être ainsi déterminée. Par analogie, les résultats obtenus ont été transposés au cristal cubique de KCl. Le cristal cubique de KCl est monoréfringent et présente le même comportement photoélastique lorsqu'une contrainte lui est imposée. Le cristal n'a pas été directement utilisé car sous la contrainte imposée il se serait cassé.

## II.2 Caractérisation des cristaux : mesures physiques globales

L'évolution des cristaux pendant les expériences de croissance a été évaluée en quantifiant la variation de certains paramètres tels que la dimension horizontale selon  $[100]$  et  $[010]$ , la dimension verticale selon  $[001]$  et le poids. Les changements de l'état de surface des faces du cristal ont été observés à l'aide de différentes techniques, explicitées ci-après, donnant des informations à différentes échelles.

### II.2.1 Variation de dimension et mesure

La variation de dimension des cristaux a été mesurée *in-situ* au fur et à mesure de l'expérience et *ex-situ* avant et après expérience.

Les mesures intègrent la distance entre deux faces parallèles. Ainsi entre la face basale et sommitale nous parlerons de hauteur ou de dimension verticale du cristal et entre deux faces latérales nous parlerons de largeur ou de dimension horizontale du cristal.

Les mesures *in-situ* donnent seulement des informations sur la variation de la hauteur du cristal (direction  $[001]$  de la contrainte). Elles ont été faites à l'aide de quatre palpeurs incrémentaux SOLARTRON de type LE/12. Le corps du palpeur contient une graduation optique très précise ainsi qu'un roulement à bille. Une marque de référence est incluse dans la graduation afin de faciliter la mesure absolue. Ces palpeurs ont une précision de mesure de  $0,4$  à  $1\text{ }\mu\text{m}$  (selon le fabricant) et une résolution de  $0,0125\text{ }\mu\text{m}$  sur un pas de course de  $12\text{ mm}$  qui est soit commandé par pneumatique, soit commandé par un ressort. La dispersion des valeurs est de  $0,13$  à  $0,19\text{ }\mu\text{m}$  suivant les palpeurs. A partir d'un point de référence fixé en



début d'expérience, le palpeur relié à un PC à l'aide d'un module d'interface RS232 enregistre une valeur de hauteur toutes les 5 minutes.

Ce point de référence est fixé, pour tous les palpeurs utilisés, lorsque la tige métallique se trouve au milieu de son pas de course (6 mm).

Ces palpeurs imposent une force constante vers le bas de 0,6 N.

Les résultats obtenus avec le palpeur 050A52L01 sont très bruités. Ceci se reporte sur les courbes obtenues. Cette forte amplitude est due à un défaut de l'appareillage.

Les mesures *ex-situ* ont permis par comparaison des valeurs obtenues avant et après expérience de connaître la variation de hauteur et de largeur des cristaux. Deux appareils ont pour cela été utilisés : un pied à coulisse et un comparateur de mesures.

Le pied à coulisse électronique OTMT donne une mesure globale entre deux faces parallèles avec une précision de 10  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est mesurée entre une mâchoire fixe et une mâchoire mobile d'une longueur de 4,2 mm. Une moyenne statistique de 10 mesures faites entre deux faces parallèles permet d'avoir une valeur moyenne de la dimension du cristal dans cette direction. L'écart-type calculé prend en compte la dispersion des valeurs entre elles et la précision de l'appareil. Cette technique de mesure sera dans chaque cas utilisée comme vérification des résultats obtenus.

Le comparateur de mesure électronique OTMT est monté sur un support (figure II-13). Cet appareil réalise des mesures ponctuelles entre deux faces parallèles d'un cristal. La pointe du comparateur est une bille de 3 mm de diamètre permettant une précision de mesure de 1  $\mu\text{m}$  sur les 14 mm de son pas de course.

Afin d'avoir des valeurs correctes et significatives de la variation de hauteur et de largeur des cristaux, un maillage de 49 mesures ponctuelles a été réalisé selon un réseau orthogonal comme explicité dans la figure II-14. La moyenne statistique de ces 49 mesures permet d'avoir une valeur moyenne représentative. L'écart-type calculé englobe la dispersion de valeur et la précision de l'appareil.

La hauteur maximale des gradins présents sur les faces des cristaux a été déterminée en prenant la différence entre la valeur la plus haute et la valeur la plus basse des 49 valeurs obtenues entre deux faces parallèles.



Figure II- 13: Comparateur de mesure avec son support

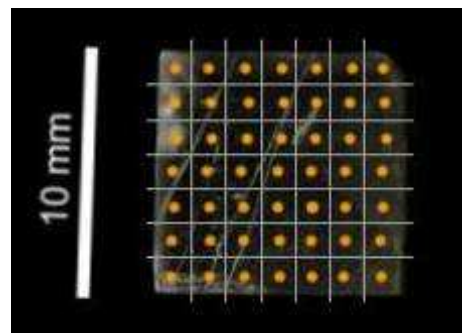


Figure II- 14 : Représentation du maillage des 49 points de mesures réalisés au comparateur.

Les mesures de largeurs après expérience ne sont pas réalisables avec le comparateur de mesure à cause du faciès trapézoïdal tronqué du cristal et elles manquent de précision lorsqu'elles sont réalisées avec le pied à coulisse. Les mesures des largeurs des cristaux par analyse d'image ont donc été essentielles.

Une analyse d'image par le logiciel ImageJ a permis de déterminer les variations des dimensions des cristaux et les aires des faces avant et après expérience, après une calibration précise de l'image (1077 pixel = 1mm), grâce à une mire Olympus de 10  $\mu\text{m}$ .

Une mesure a été faite tous les deux millimètres en partant de la base jusqu'au sommet du cristal comme explicité dans la figure II-15. L'écart moyen sur ces mesures correspond à la précision de la mire utilisée pour la calibration de l'image (0,2  $\mu\text{m}$ ).

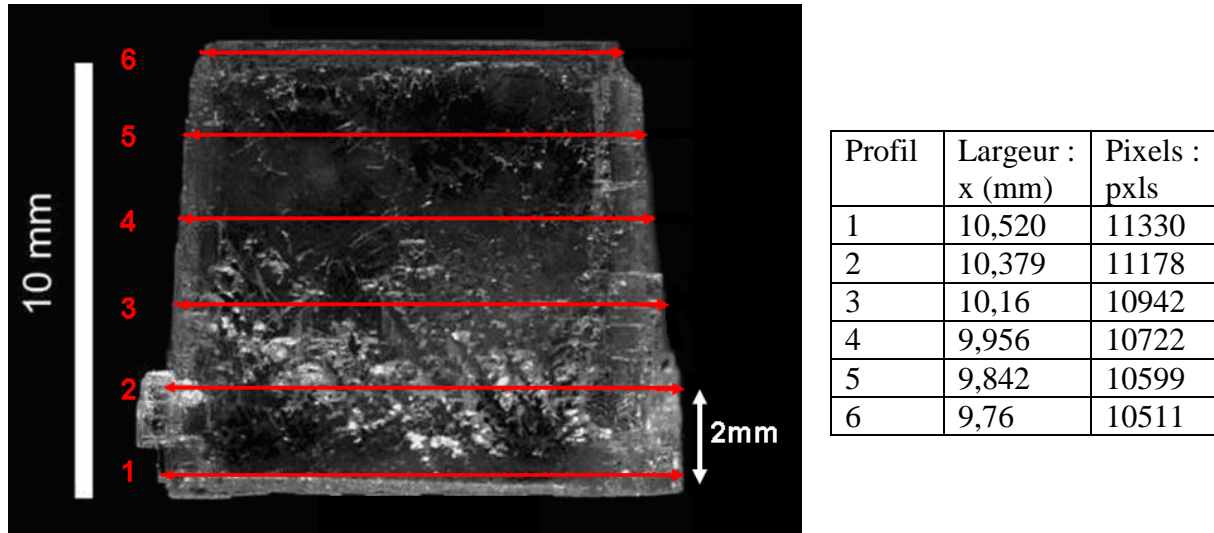


Figure II- 15 : Macrophotographie de la face latérale et des mesures faites tous les 2mm (à gauche) et le tableau des résultats obtenus par imagerie (à droite)

Les dimensions du cristal selon (100), (010) et (001) ont pu être effectuées avec le pied à coulisse, le comparateur de mesure et par imagerie. La dimension du cristal selon (001) a aussi pu être réalisée grâce au palpeur incrémental. La comparaison des mesures obtenues par les différentes techniques et leurs écarts types (exemple de mesures du cristal CGC2.80% avant expérience) montrent une bonne cohérence (tableau II-2). En revanche, la différence entre les mesures ainsi qu'entre les écarts types ne sont jamais les mêmes (tableau II-2).

		Pied à coulisse	Comparateur de mesure	ImageJ
Hauteur	[001])	10,000 $\pm 0,050$	9,970 $\pm 0,030$	9,960 $\pm 2.10^{-4}$
Largeur	[100]	9,550 $\pm 0,020$	9,541 $\pm 0,010$	9,533 $\pm 2.10^{-4}$
	[010]	9,900 $\pm 0,080$	9,863 $\pm 0,040$	9,820 $\pm 2.10^{-4}$

Tableau II- 2 : Dimensions du cristal CGC2.80% avant expériences selon [100], [010] et [010] mesurées avec un pied à coulisse, un comparateur et par imagerie.

La précision de ces instruments est différente, elle est liée à la configuration de l'appareillage :

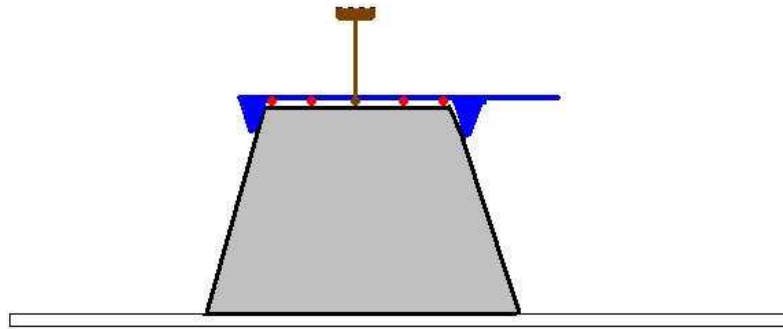
- Le comparateur donne une mesure ponctuelle avec précision (rouge figure II-16).
- Le pied à coulisse donne une mesure effectuée entre les deux mâchoires (bleu figure II-16). Elle englobe toute la surface donnant ainsi, à chaque fois, la valeur maximale.



Cette mesure est donc fonction de l'état de surface des différentes faces du cristal. Plus les aspérités en surface seront importantes et plus la différence entre les mesures réalisées au pied à coulisse et au comparateur sera grande.

- Le palpeur incrémental donne seulement une mesure ponctuelle *in-situ* de la variation de hauteur pendant 300h avec une grande précision (marron figure II-16).
- Les mesures par imagerie sont d'une grande précision, elles ne tiennent pas compte des aspérités de surface ce qui explique que ce soit dans chaque cas les valeurs mesurées, les plus basses.

La différence des mesures réalisée est donc fonction de précisions des instruments utilisés et de l'état de surface des faces du cristal.



**Figure II- 16 : Représentation schématique du type de mesures réalisé sur les cristaux. Mesures *ex-situ* entre englobant deux faces : pied à coulisse en bleu, mesures ponctuelles *ex-situ* : comparateur en rouge, Mesure ponctuelle *in-situ* : Palpeur incrémental.**

Ainsi, les mesures *ex-situ* des hauteurs données dans la suite du mémoire, seront celles effectuées avec le comparateur lorsque la macrorugosité de surface sera importante (cristaux grossièrement clivés) et celles obtenues par imagerie lorsque la macrorugosité sera faible (cristaux polis et parfaitement clivés). Les mesures *in-situ* seront celles effectuées grâce au palpeur incrémental (Tableau II- 3).

La mesure de largeur des cristaux, donnée dans le mémoire, sera celle effectuée par imagerie (Tableau II-3). Du fait de l'augmentation isotrope de la largeur des cristaux selon [100] et [010], seule l'augmentation selon [100] sera donnée dans les chapitres suivants.

Les mesures faites avec le pied à coulisse permettent de vérifier les résultats obtenus dans chaque cas et sont données en annexe VII.

	Forte macrorugosité (CGG)	Faible macrorugosité (CP et CPC)
Largeur	<b>Image J</b> Pied à coulisse*	<b>Image J</b> Pied à coulisse*
Hauteur	<b>Palpeur incrémental (<i>in-situ</i>)</b> <b>Comparateur (<i>ex-situ</i>)</b> Pied à coulisse*	<b>Palpeur incrémental (<i>in-situ</i>)</b> <b>Comparateur (<i>ex-situ</i>)</b> Pied à coulisse*

\*vérification des mesures

**Tableau II- 3 : Tableau récapitulatif des techniques utilisées pour les mesures de hauteur et de largeur des cristaux. En gras, les mesures présentées dans les chapitres suivants.**

La vitesse de croissance des cristaux dans la direction horizontale est calculée à partir de la variation de dimension mesurée par imagerie en fonction de la durée expérimentale.

La vitesse de variation de hauteur des cristaux est calculée grâce aux pentes des courbes de variation de la hauteur des cristaux en fonction du temps (cf chapitre 3).

### II.2.2 Variation de poids

Tous les cristaux ont été pesés avant et après expérience sur une balance Sartorius ayant une précision de mesure de 0,001mg de 0 à 32g.

Le poids des cristaux a aussi été calculé à partir du faciès initial et final ainsi que de la densité du KCl ( $1,987 \text{ g cm}^{-3}$ ) afin de vérifier la cohérence entre la variation de poids et la variation de dimensions.

Les résultats obtenus par les deux techniques sont dans les deux cas proches (Tableau II-4). On remarque toutefois que les poids calculés sont supérieurs aux poids pesés (exemple du cristal CGC1.80% Tableau II-4). Les poids en fin d'expérience ont été surestimés car :

- Le calcul du poids initial des cristaux a été effectué à partir de prismes rectangulaires parfaits alors que les cristaux réels présentaient des angles tronqués et des arêtes cassées.
- Le calcul du poids final des cristaux a été effectué à partir de prismes trapézoïdaux parfaits alors que le faciès final des cristaux est celui d'un trapézoïde à base tronquée.

Les poids déterminés à partir de pesées ou à partir de la variation de taille du cristal lors de l'expérience sont cohérents et le bilan massique est identique.

Cristal 80%HR	Poids initial (g)	Poids final (g)	Prise de poids (%)
Pesé	$1,808 \pm 1.10^{-5}$	$1,951 \pm 1.10^{-5}$	+ 7,9
Calculé	1,833	1,978	+ 7,9

Tableau II- 4 : Exemple du poids du cristal CGC1.80%, obtenu par pesée et par calcul

## II.3 Caractérisation des cristaux : Observation des états de surface

### II.3.1 Observation qualitative des états de surface par microscopie

L'observation de l'état de surface des différentes faces (contraintes et non contraintes) est réalisée d'un point de vue qualitatif, avant et après expérience, à l'aide des deux techniques microscopiques (microscopie photonique et microscopie électronique à balayage). Elle va nous permettre de visualiser les zones en croissance et les zones en dissolution à différentes échelles d'observation.

Avant de réaliser des observations à l'échelle microscopique les cristaux ont été photographiés à l'aide d'un appareil reflex numérique NIKON 80 mm. Cette étape permet d'avoir une image globale du faciès cristallin avant et après expérience. L'appareil photo est placé sur un banc photo à une distance constante du cristal. L'éclairage rasant a été assuré par des lampes en lumière du jour.

### II.3.1.1 La microscopie photonique

La première étape d'observation des cristaux est réalisée à la loupe binoculaire (Olympus SZ-PT) puis en microscopie photonique (Olympus BX 60). Les observations ont été faites avant et après expérience de croissance en solution.

Dans un premier temps, les caractéristiques de chaque échantillon (dimension, faciès, état de surface...) ont été observées à la loupe binoculaire (x 6,7 à x 40). Cette étape permet d'avoir une vision globale des changements du cristal lors des expériences.

Les cristaux ont ensuite été observés en microscopie photonique en réflexion (x 50 à x 500) afin de visualiser les zones de croissance et de dissolution. La dissolution d'une face d'un cristal de KCl se distingue de la croissance par la présence de figures dont les morphologies sont caractéristiques (cf ci-dessous).

**Les zones de dissolution :** La dissolution d'un cristal cubique de KCl se fait préférentiellement dans les zones présentant un excès d'énergie, c'est-à-dire au niveau des angles, des arêtes du cristal et des défauts présents en surface. Afin de visualiser des figures de dissolution, un cristal de KCl a été immergé pendant deux minutes dans une solution ayant une sursaturation relative de  $\sigma = -0,02$ . La dissolution en surface du cristal se caractérise par la présence de figures ayant une morphologie courbe, arrondie et sinueuse (figure II-17).

Les angles des cristaux initialement droits se sont arrondis et les arêtes se sont émousées (figure II-18).

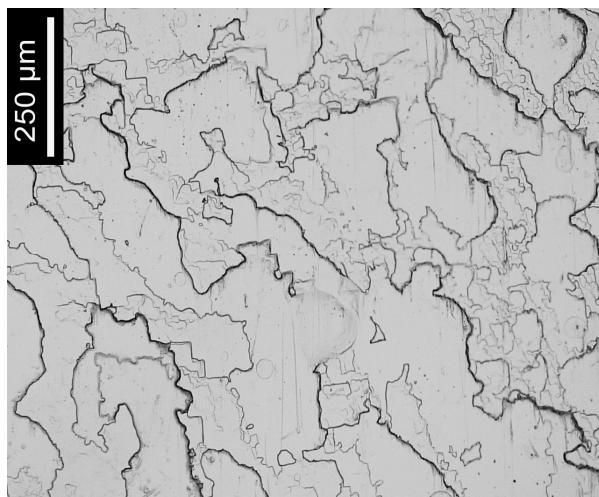


Figure II- 17: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face sommitale du cristal de KCl après 2 minutes de dissolution à  $\sigma = -0,02$

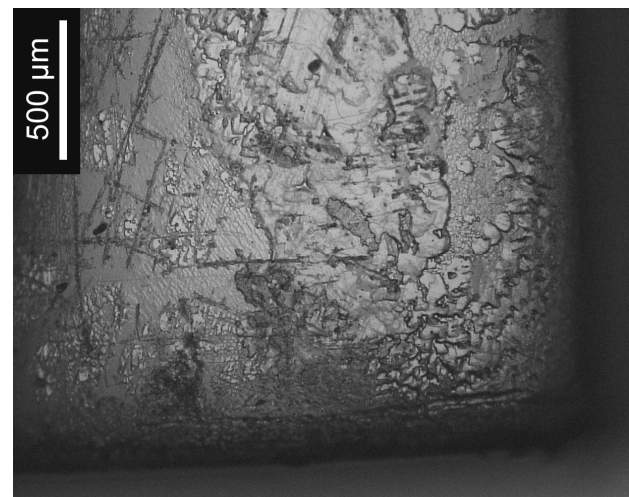


Figure II- 18: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face sommitale du cristal de KCl après 2 minutes de dissolution à  $\sigma = -0,02$

**La croissance :** La croissance d'un cristal s'effectue à partir des faces par leur avancement parallèlement à elles-mêmes. Elle se fait par empilement des unités de croissance à la surface des faces. Afin de visualiser des figures de croissance en microscopie photonique, un cristal de KCl a été immergé dans une solution saturée dont la concentration augmente par évaporation dans une enceinte climatique à 75% HR. Après 92h de croissance, la surface présente des gradins ayant une morphologie en ligne droite, anguleuse, caractéristique de la croissance de la face (figure II-19).

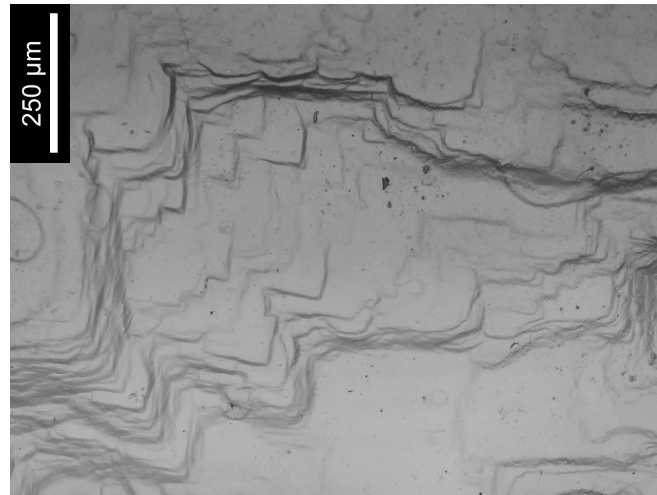


Figure II- 19 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face sommitale du cristal de KCl après 92h de croissance à 75% d'humidité relative.

En outre la microscopie photonique va nous permettre de repérer les zones caractéristiques qui seront observées en microscopie électronique à balayage et en microscopie à force atomique.

### II.3.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé d'une part pour étudier l'état de surface du cristal, de caractériser les phénomènes de croissance et de dissolution des faces après expérience et d'autre part, pour observer la formation ou non d'une face basale creuse.

En effet, l'étude bibliographique a montré que pour certains auteurs (Lavalle, 1853 - Becker & Day, 1905), la présence d'une face basale creuse, après expérience, est caractéristique du développement d'une force de cristallisation

La face basale a donc été observée au MEB après expérience. Si la surcroissance est en retrait par rapport à la face basale originelle (Cas n°1 figure II-20), la surcroissance des faces latérales n'a pas formé de face creuse

En revanche, si la surcroissance se trouve en relief par rapport à la face basale originelle (Cas n°2 de la figure II-20), la surcroissance des faces latérales a formé une face basale creuse.

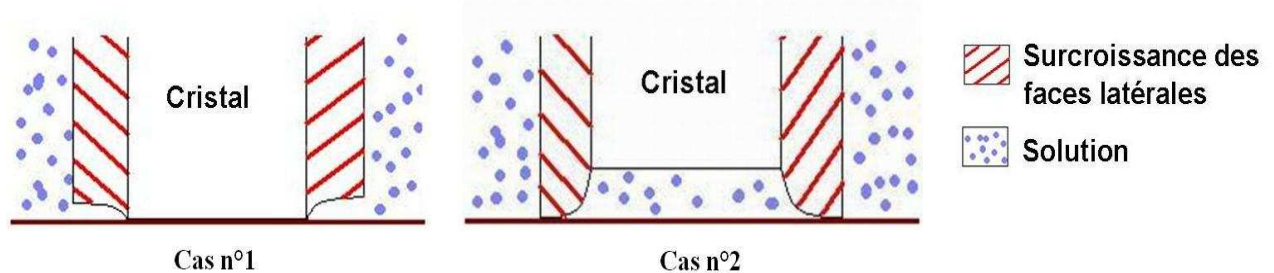
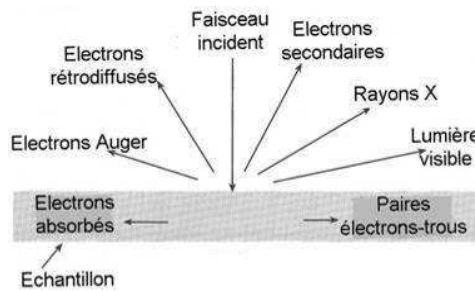


Figure II- 20 : Représentation schématique de la face basale après expérience. Surcroissance en retrait (cas n°1), surcroissance en relief (Cas n°2).

La microscopie électronique à balayage est un outil d'observation basé sur l'interaction d'un faisceau électronique incident, d'un diamètre de 1µm environ, avec la surface d'un échantillon. Dans le système utilisé pour cette étude (jeol JSM 6320F), les électrons sont produits par une cathode froide à effet de champ. Les électrons sont extraits et focalisés sur la surface de l'échantillon par un système d'éléments électromagnétiques. Le balayage de la surface est assuré par des bobines de déflexion. Parmi les nombreuses interactions se

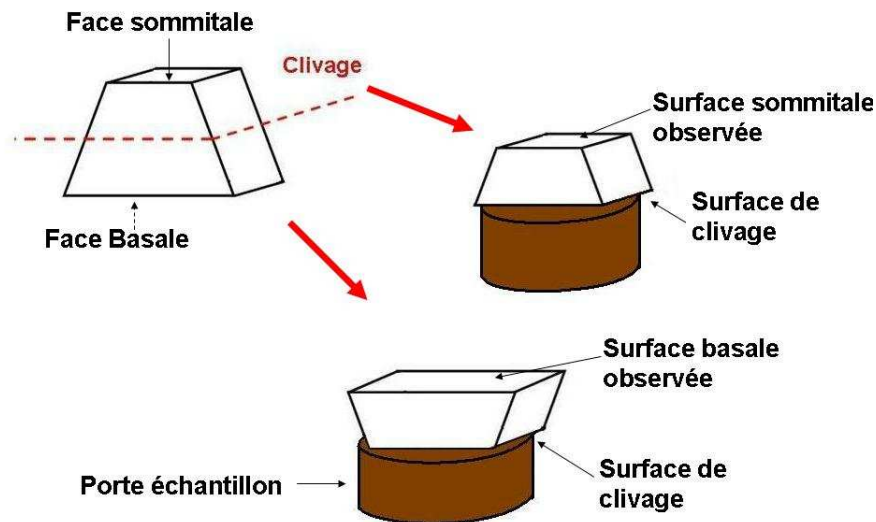
produisant sous le faisceau incident (Figure II-21), une seule a été exploitée pour la formation des images électroniques.



**Figure II- 21: Représentation des différentes interactions se produisant sous le faisceau d'électrons primaires au microscope électronique à balayage.**

Les observations ont été réalisées avec des électrons secondaires, peu énergétiques, issus d'une interaction inélastique. Ils forment des images dont le contraste est lié à la topographie de l'échantillon, permettant d'avoir des informations sur l'état de surface des cristaux (Golstrein *et al.*, 2003). La tension d'accélération utilisée dans cette étude est faible, de l'ordre de 3kV, afin d'une part, de réduire les effets de charge et d'autre part, d'obtenir plus de détails de surface car le faisceau pénètre moins. Les électrons secondaires ont été collectés par un détecteur type SEIL (moins sensible aux charges) placé hors de la lentille objectif afin de travailler en basse résolution. Ce détecteur présente une meilleure profondeur de champs que SEI\*\* situé dans la lentille objectif.

Les cristaux de KCl ont été préalablement clivés horizontalement en deux parties afin de pouvoir observer la face basale et la face sommitale du même cristal\* (figure II-22). Chaque partie est ensuite recouverte d'une couche d'or d'une épaisseur d'environ 200 Å, et collée sur un plot à l'aide de laque d'argent.



**Figure II- 22: Préparation des échantillons observés en microscopie électronique à balayage après 300h d'expérimentation.**

Afin de mettre en évidence la formation d'une face basale creuse, cette dernière a été observée en inclinant et tournant l'échantillon d'un angle différent suivant les échantillons car la valeur maximale de l'inclinaison dépend de la distance de travail. L'inclinaison et la

\*\* SEI : Secondary electron Imaging

\* Sans clivage, lors du collage du cristal sur le porte échantillon, la face opposée à celle observée aurait été polluée

rotation des échantillons a permis d'observer la position de la surcroissance des faces latérales.

### II.3.2 Etude quantitative de la variation des états de surface : la microscopie à force atomique

Les observations ont été effectuées sur les faces sommitale et basale avant et après expérience. Les changements de microtopographie de surface des faces ont pu être visualisés et quantifiés.

#### Principe

La microscopie à force atomique (AFM) a été introduite par Binnig *et al.*, en 1986. Elle permet l'étude de la morphologie des surfaces à l'échelle atomique à sub atomique.

Cette méthode repose sur les interactions entre l'échantillon et une pointe ultrafine montée sur un microlevier. La pointe balaie la surface et l'on agit sur la hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

Pour nos analyses, le microscope à force atomique a été utilisé en mode « tapping » (ou mode contact intermittent). Ce mode permet de s'affranchir des phénomènes de friction ou de contamination présents lorsque la pointe scanne la surface. Il consiste à faire vibrer le microlevier à sa fréquence de résonance de 360 kHz, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît car la fréquence de résonance décroît. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du microlevier.

La mesure de la déviation du levier se fait via la réflexion d'un laser sur le microlevier. Si le rayon laser est infléchi, c'est qu'il y a des forces d'interactions entre la pointe et la surface. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un cadran de 4 photodiodes. Lorsque le faisceau laser vient à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, il apparaît donc une différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction (figure II-23).

Sur le système Nanoscope III, VEECO utilisé au CINaM (figure II-24), le balayage piezoélectrique utilisé dans cette étude permet une fenêtre de balayage de 60 x 60  $\mu\text{m}$  (x,y) et une plage de balayage en z allant jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 2nm. La pointe utilisée a un rayon de courbure maximal de 100 nm.

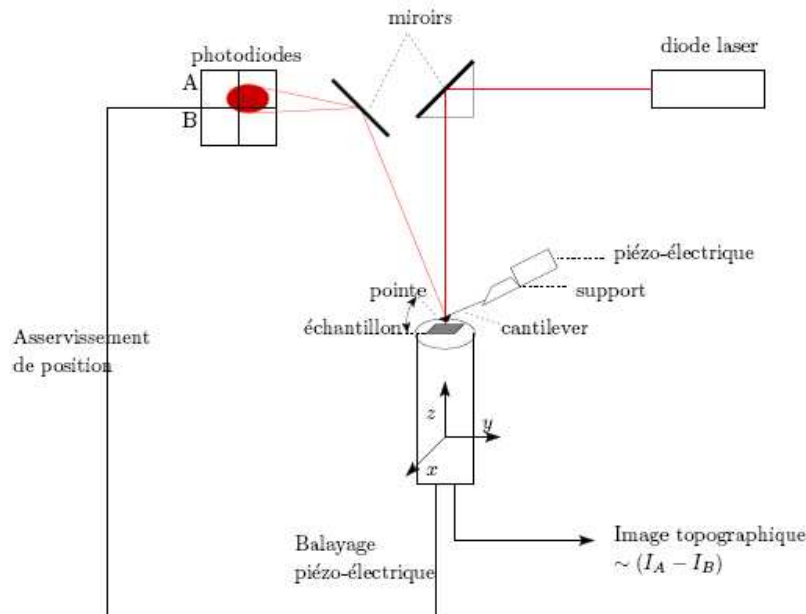


Figure II- 23: Principe de fonctionnement du microscope à force atomique



Figure II- 24 : Système utilisé au CINaM : Microscope à force atomique Nanoscope III, Veeco

Les échantillons n'ont subi aucune préparation préalable et ont simplement été posés sur le porte échantillon. Aucune colle n'a été utilisée afin de ne pas polluer la face opposée à celle observée.

Sur chaque face basale et sommitale des cristaux, 3 fenêtres de  $60 \times 60 \mu\text{m}$  ont été balayées (soit  $1,08 \cdot 10^{-2} \%$  de la surface totale de la face) dans des zones centrales les plus représentatives, afin d'avoir une microtopographie significative de la surface de l'échantillon. Un logiciel d'analyse MultiMode a permis d'obtenir les images de la surface et leur dérivée. Les changements de l'état de surface ont été quantifiés :

- La variation de largeur et de profondeur des sillons avant et après expérience. Afin d'avoir des valeurs moyennes représentatives de la largeur et de la profondeur des sillons 50 mesures ont été réalisées à chaque fois à partir d'environ 10 profils sur chaque image AFM.
- La rugosité des surfaces a été étudiée en comparant la rugosité quadratique (RMS) avant et après expérience:

**RMS (Root Mean Square) :** valeur moyenne quadratique des écarts du profil par rapport à la ligne de référence des moindres carrés (médiante) à l'intérieur de la longueur de base, qui constitue le 0 de référence sur les profils de microrugosité (déterminé par le logiciel).

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}}$$

Ce paramètre de rugosité a été utilisé car il est le plus représentatif de la réalité.

L'évolution de la largeur et de la profondeur des sillons ainsi que l'évolution de la rugosité quadratique (RMS) ont été étudiées préalablement lors de la dissolution et la croissance de cristaux de KCl.



### Cristaux en dissolution

Avant expérience ( $\sigma = 0$ ), les cristaux présentent de nombreuses microrainures rectilignes sans direction particulière (Figure II-25). Les sillons ainsi formés ont une forme de V, triangulaire, avec une extrémité pointue.

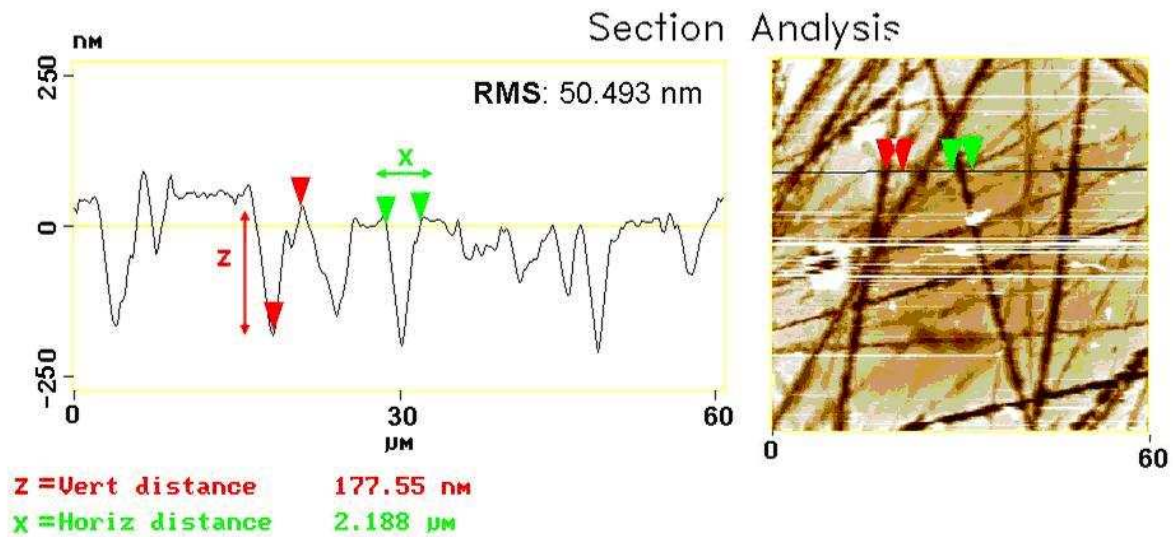


Figure II- 25: Exemple d'un profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM 60\*60µm (à droite) d'un cristal parfaitement clivé avant expérience

Dans l'expérience de dissolution, trois cristaux de morphologie cubique parfaitement clivés, de 1cm de côté, ont été dissous dans différentes solution sous-saturée :

- Un premier été immergé dans une solution ayant une sursaturation relative  $\sigma$  de - 0,01 pendant deux minutes.
- Un second a été immergé dans une solution ayant une sursaturation relative  $\sigma$  de -0,02 pendant deux minutes.
- Un troisième a été immergé dans de l'eau distillée pure pendant deux minutes.



Après deux minutes de dissolution dans une solution ayant une sursaturation relative  $\sigma$  de -0,01, les rainures ont disparu laissant place à un relief sinueux (figure II-26). Les sillons formés par le relief sont larges et leur extrémité s'est arrondie.

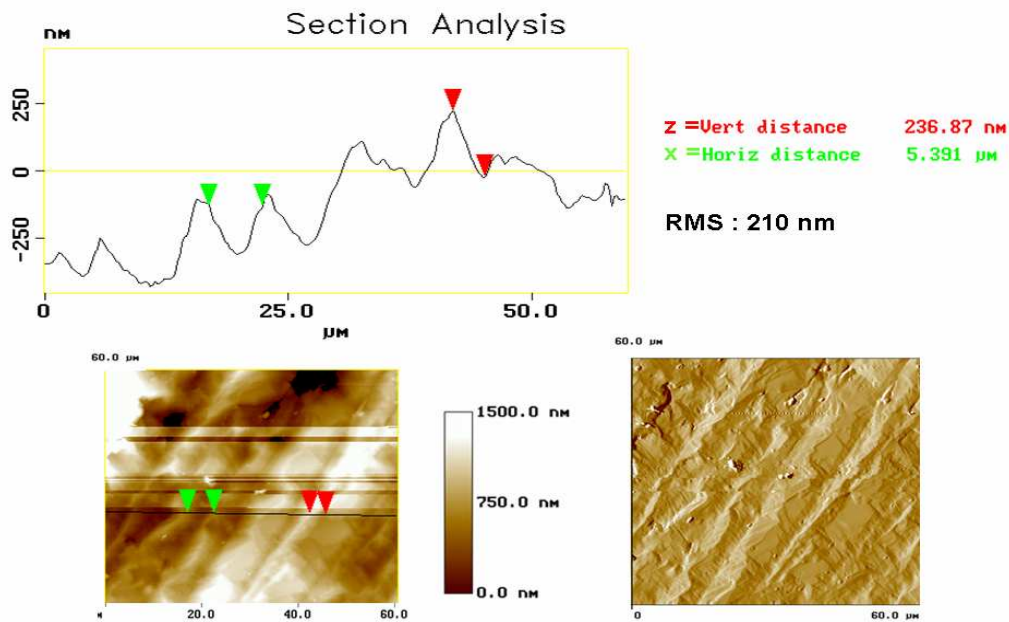


Figure II- 26 : Exemple d'un profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM 60\*60 $\mu\text{m}$  (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 2 minutes de dissolution dans une solution de sursaturation relative  $\sigma = -0.01$

Après 2 minutes dans une solution ayant une sursaturation relative de  $\sigma = -0.02$ , des marches sont présentes en surface. Elles ont une forme arrondie (figure II-27). En revanche de réels sillons ne sont plus distinguables.

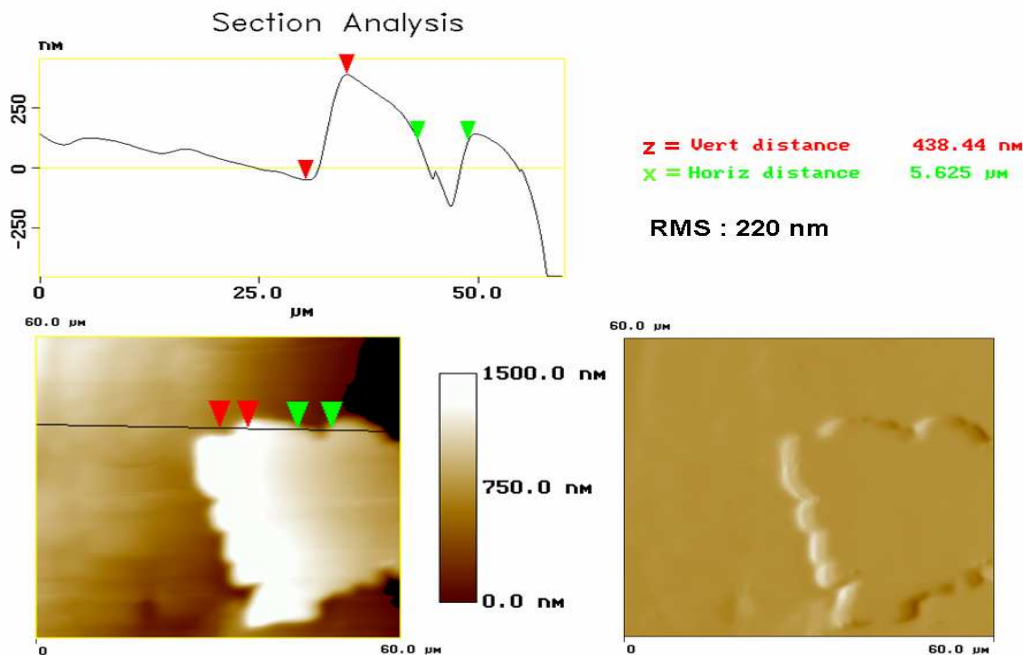


Figure II- 27: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM 60\*60 $\mu\text{m}$  de la face (001) d'un cristal de KCl après 2 minutes de dissolution dans une solution de sursaturation relative  $\sigma = -0.02$

La dissolution est très rapide dans l'eau distillée pure, des traces de morphologie arrondies semblent onduler sinusoidalement et forme un relief de surface (figure II-28). L'extrémité du relief est arrondi et large.

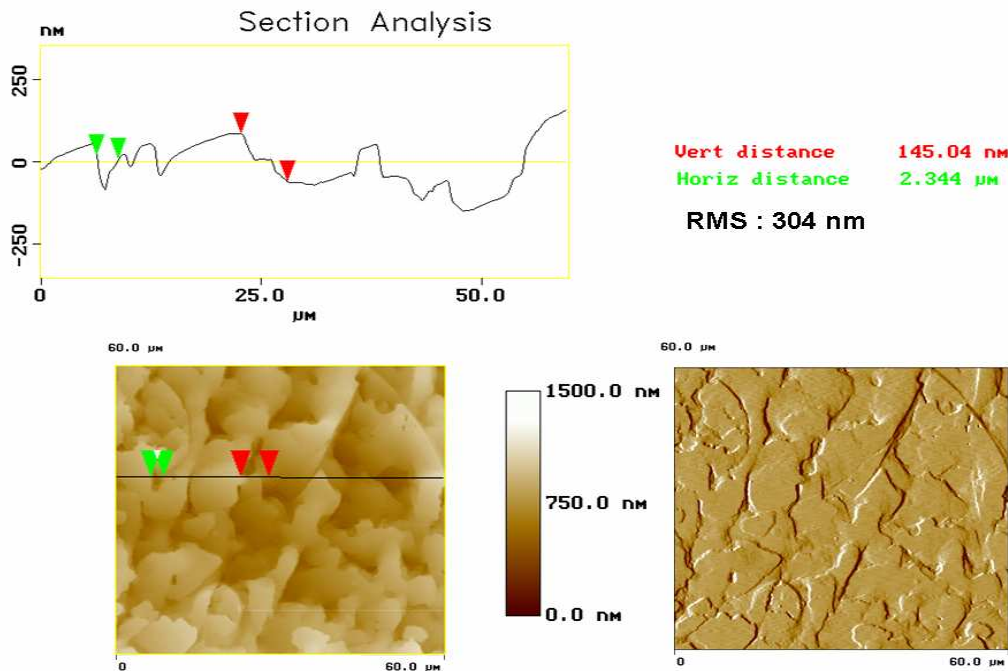


Figure II- 28: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 2minute de dissolution dans de l'eau distillée pure.

D'un point de vu qualitatif, au cours de la dissolution, les sillons ont tendance à s'élargir et leur extrémité s'arrondie.

De manière quantitative, La profondeur des sillons et la rugosité quadratique (RMS) de la surface augmente lorsque la sursaturation de la solution diminue, mais reste faible. En revanche, dans de l'eau pure distillée, la dissolution est très rapide et après 2 minutes aucun sillon n'est distinguable. Seul un relief de surface dont la profondeur est plus faible que celle des sillons de départ (tableau II-5) est présent. La rugosité quadratique (RMS) de la surface est moins importante que celle de la surface de départ, la surface s'est aplanie par dissolution des défauts de surface, la profondeur du relief de surface a ainsi diminué.

La largeur des vallées formées par le relief augmente lorsque la sursaturation de la solution diminue.

$\sigma$	Variation de la Profondeur moyenne (%)	Variation de la Largeur moyenne (%)	Variation de la RMS moyenne (%)
- 0,01	+ 56 ± 23	+ 136 ± 23	+ 129 ± 18
- 0,02	+ 200 ± 50	+ 182 ± 29	+ 172 ± 15
- $\infty$	- 40 ± 20	+ 338 ± 37	- 34 ± 25

Tableau II- 5: Profondeur moyenne, largeur moyenne des sillons et RMS moyenne de la surface des cristaux balayés après deux minutes dans une solution de sursaturation  $\sigma$  à -0,01, -0,02 et dans l'eau distillée  $\sigma = -\infty$

En ne tenant pas compte de la dissolution dans de l'eau distillée qui est très rapide, on remarque que la variation de la profondeur moyenne, la variation de la largeur moyenne des

sillons et la variation de la RMS de la surface sont inversement proportionnelles à la sursaturation de la solution (Figure II-29, II-30, II-31).

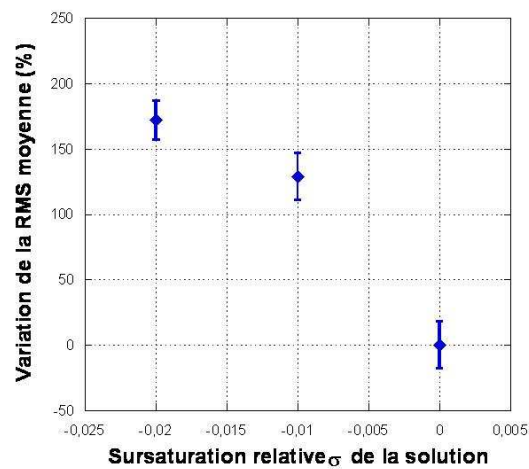


Figure II- 29 : Rugosité quadratique moyenne relative en fonction de la sursaturation relative de la solution après 2 minutes de dissolution. (0 représente l'état initial du cristal avant expérience).

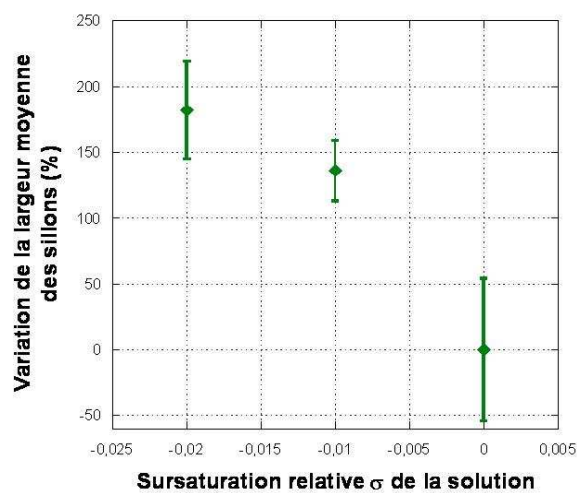


Figure II- 30: Largeur des sillons en fonction de la sursaturation de la solution. (0 représente l'état initial du cristal avant expérience).

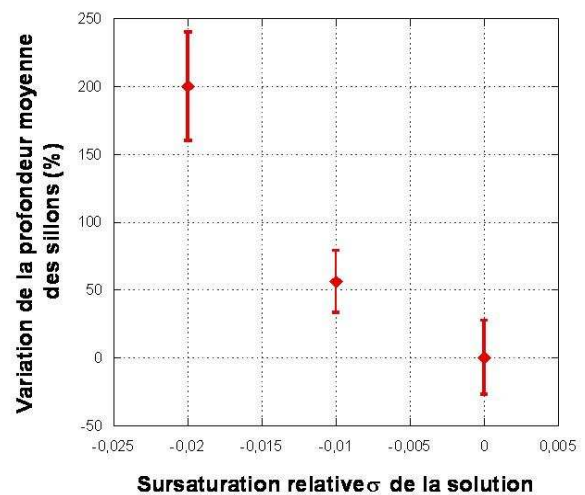


Figure II- 31: Profondeur des sillons en fonction de la sursaturation de la solution. (0 représente l'état initial du cristal avant expérience).

### Cristaux en croissance

L'évolution de l'état de surface (largeur et profondeur des sillons) et la rugosité quadratique (RMS) ont été étudiées lors de la croissance d'un cristal de KCl. Pour cela, deux cristaux de morphologie cubiques de 1cm de côté ont été immergés dans une solution initialement saturée et placés dans une enceinte climatique à 75% d'humidité relative permettant l'évaporation et donc la sursaturation de la solution.

Le premier est observé après 16h et le second après 92h.

Après 16h, la surface du cristal présente des marches de forme avec des bords droits et des extrémités arrondies (Figure II-32). Les sillons ne sont plus réellement distinguables.

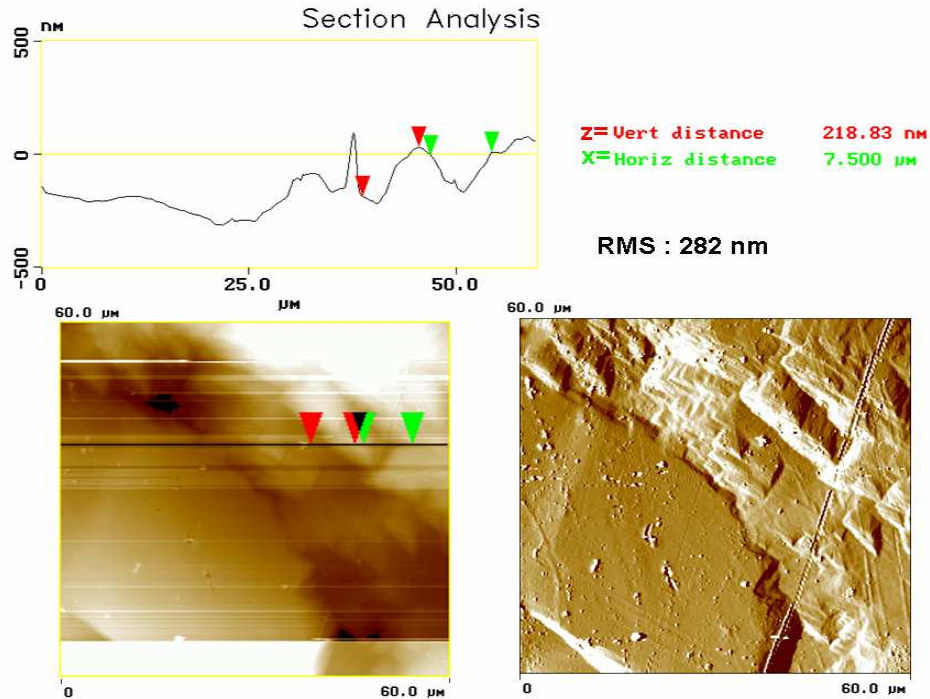
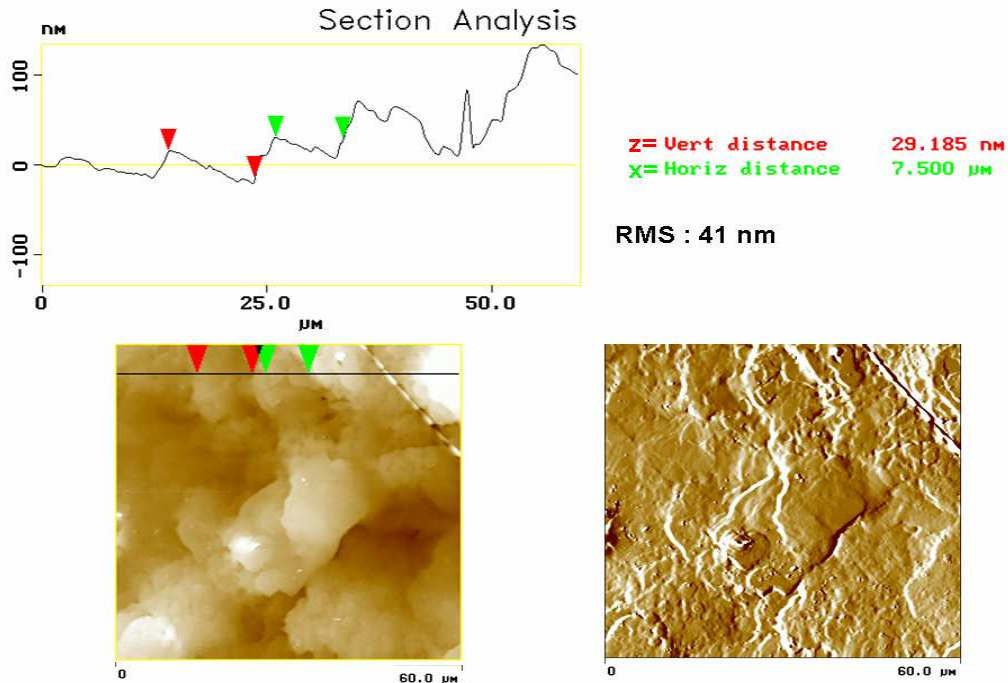


Figure II- 32: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d'une image AFM (à droite) de la face (001) d'un cristal de KCl après 16h de croissance. (T = 20°C et HR = 75%)

Après 92h de croissance, des marches avec des bords droits et régulières (profil de microrugosité figure II-33) sont visibles sur la surface de la face (Image AFM et sa dérivée figure II-33).



**Figure II- 33: Exemple de profil de microrugosité (à gauche) obtenu à partir d’une image AFM (à droite) de la face (001) d’un cristal de KCl après 92h de croissance. (T = 20°C et HR = 80%=**

D’un point de vue qualitatif, au cours de la croissance, les sillons disparaissent en surface des cristaux pour laisser place à des marches rectilignes à bords droits, caractéristiques de la croissance (Figure II- 32 et Figure II-33).

D’un point de vue quantitatif la largeur moyenne des marches augmente avec la sursaturation. En revanche, la profondeur moyenne augmente légèrement après 16h de croissance et diminue fortement après 92h de croissance à 75% d’humidité relative (Tableau II-6).

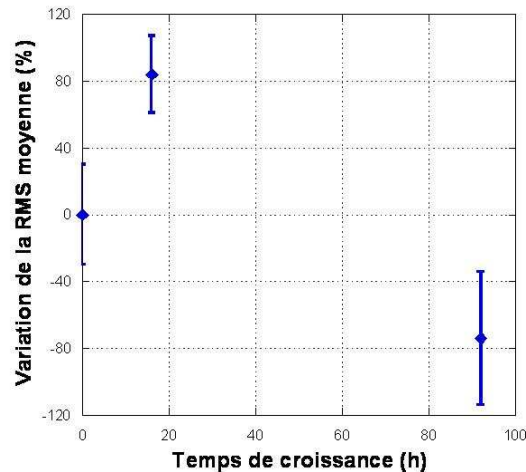
La rugosité quadratique moyenne (RMS) augmente après 16 heures de croissance à 80% d’humidité relative et diminue fortement après 92h de croissance à 75% d’humidité relative (Figure II-34).

La diminution de la RMS pourrait être due au fait que la surface s’aplanie par murissement d’Oswald des ilots de croissance en surface.

	Variation de la hauteur moyenne (%)	Variation de la Largeur moyenne (%)	Variation de la RMS moyenne (%)
16h	+ 7,6 ± 2,3	+ 35 ± 14	+ 84 ± 23
92h	- 65 ± 30	+ 165 ± 35%	- 74 ± 40

**Tableau II- 6: Variation de la profondeur moyenne, de la largeur moyenne des marches et de la rugosité quadratique (RMS) moyenne de la surface des cristaux balayés après 16 heures et 92 heures de croissance dans une enceinte à 75% d’humidité relative.**





**Figure II- 34 : Rugosité quadratique en fonction du temps de croissance par évaporation (HR= 80% et T=20°C)**

La dissolution se caractérise en AFM par la formation d'un relief de surface courbe et sinueux. La RMS augmente. Les sillons formés par le relief sont de forme arrondie.

La croissance d'un cristal se caractérise par la formation de marches droites et rectilignes. Au départ de la croissance la RMS augmente mais reste deux fois moins important que lors de la dissolution. La rugosité quadratique chute fortement lorsque le temps de croissance augmente (Figure II-34).

### **Limitation du microscope à force atomique**

L'interprétation de la variation de forme et de la profondeur des sillons peut être une source d'erreur. La limitation principale de la microscopie à force atomique est la résolution latérale (X,Y) qui est fortement réduite par le rayon de courbure de la pointe. Le rayon de courbure maximal des pointes utilisées est de 100 nm, ainsi, lorsque la largeur du sillon sera inférieure à 100 nm la pointe ne pourra pas atteindre le fond du sillon est une image faussée sera donnée sur le profil de rugosité.

Les sillons formés par les rainures avant expérience ou par un relief courbe après expérience ont une largeur supérieure à 100 nm, la forme du bas des sillons donnée par les profils de microrugosité est représentative de la réalité.

La microtopographie de surface des cristaux, réalisée avec un microscope confocal à codage chromatique et champs étendu, a été effectuée au C<sup>2</sup>RMF<sup>††</sup> (sous la direction de JJ Ezrati) sur les cristaux parfaitement clivés. De nombreux problèmes d'artefact ont été rencontrés à cause de la transparence des cristaux et de l'état de surface des faces. Les résultats obtenus ne seront donc pas présentés dans ce mémoire mais le principe de cette technique est développé en annexe (cf annexe III).

<sup>††</sup> C<sup>2</sup>RMF : Centre de recherche et de restauration des musées de France

## II.4 Mode opératoire et mise en place du dispositif expérimental de croissance du cristal contraint

Toutes les expériences de croissance ont été menées dans une chambre climatique hermétique où l'humidité relative et la température sont contrôlées et mesurées en continu. La chambre climatique est placée dans une pièce (laboratoire photo) climatisée à 20°C. Cette pièce est isolée et l'accès en est limité, ce qui permet de réduire les vibrations causées par le passage d'autres personnes.

### II.4.1 Obtention de la sursaturation de la solution par évaporation

La croissance des cristaux n'est possible que si la solution est sursaturée par rapport au cristal. Classiquement, la sursaturation de la solution est obtenue par variation de la température. Dans nos expériences de croissance, la sursaturation de la solution a été obtenue par évaporation de l'eau de la solution de chlorure de potassium à température constante, comme dans les expériences réalisées par Taber (1916) et Correns et Steinborn (1939). A la différence de leurs expériences, la vitesse d'évaporation de l'eau de la solution de KCl a été contrôlée. L'humidité relative dans l'enceinte climatique a été tamponnée avec différentes solutions salines saturées.

Plusieurs méthodes sont couramment décrites dans la littérature afin de maintenir l'humidité relative constante dans une enceinte climatique (Grover & Nicol, 1940 ; Greenspan, 1977 ; Weast, 1980). Elles ont néanmoins toutes en commun de fixer l'humidité relative en équilibrant la pression de vapeur d'eau de l'air avec une solution dont l'activité de l'eau est choisie. En agissant sur l'activité de l'eau  $a_w$ , on peut choisir l'humidité relative de l'air ambiant en équilibre avec la solution.

En effet, l'activité de l'eau  $a_w$  peut s'écrire comme le rapport entre  $P$ , la pression partielle de vapeur saturante de la solution et  $P_0$ , la pression partielle de vapeur saturante de l'eau libre dans les mêmes conditions de température et de pression (Garrels & Christ, 1967) :

$$a_w = \frac{P}{P_0}$$

Le système eau-sel a été choisi pour nos expériences. Par cette méthode, on détermine l'activité de l'eau dans les solutions salées. En effet, l'introduction de sels solubles (ions) dans l'eau fait baisser son activité suivant la molalité ( $M$ ) et le type de sel utilisé (Robinson & Stokes, 1959). Les travaux expérimentaux de Hickman (1970) et Greenspan (1977) montrent que pour différentes solutions salines saturées, il est possible de mesurer des pressions de vapeur bien déterminées et constantes pour une température donnée.

Les travaux de Robinson & Stokes (1959) et de Greenspan (1977) donnent des pressions de vapeur au dessus de plusieurs solutions saturées et les variations en fonction de la température (Tableau II-7). Il apparaît qu'autour de 20°C, les variations de température n'ont que peu d'incidence sur les humidités relatives déterminées par les solutions saturées de ces différents sels. Il est ainsi possible d'avoir une palette de solutions couvrant une gamme d'humidités relatives allant de 11% à 92% (Annexe IV). Par ailleurs, même si nous avons un excès de sel en solution, l'activité de l'eau  $a_w$ , et donc l'humidité relative, est toujours égale à celle de la solution saturée.

L'humidité relative en équilibre avec une solution saline saturée à une température donnée est appelée humidité relative d'équilibre du sel ( $HR_{\text{equ}}$ ). Une solution saturée de KCl à 20°C est en équilibre avec une humidité relative de 85,1% (Tableau II-5).

Humidité relative %				
Température (°C)	Solution de Chlorure de potassium KCl	Solution de sulfate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Solution de bromure de sodium NaBr	Solution de carbonate de potassium K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	87,7 ± 0,5	82,4 ± 0,7	63,5 ± 0,7	43,1 ± 0,5
10	86,8 ± 0,4	82 ± 0,5	62,2 ± 0,6	43,1 ± 0,4
15	85,9 ± 0,3	81,3 ± 0,31	60,7 ± 0,5	43,2 ± 0,3
20	85,1 ± 0,3	80,9 ± 0,3	59,1 ± 0,4	43,2 ± 0,3
25	84,3 ± 0,3	80,6 ± 0,3	57,6 ± 0,4	43,2 ± 0,4
30	83,6 ± 0,3	80,3 ± 0,4	56,0 ± 0,4	43,2 ± 0,5
35	83,0 ± 0,3	79,9 ± 0,5	54,6 ± 0,4	
40	82,3 ± 0,3	79,6 ± 0,6	53,2 ± 0,4	

**Tableau II- 7: Humidité relative des différentes solutions salines en fonction de la température (Greenspan, 1977)**

Afin de faire varier le taux d'évaporation et de contrôler la sursaturation de la solution de KCl, les expériences de croissance ont été réalisées à 3 humidités relatives différentes, obtenues par des solutions saturées ayant des humidités relatives d'équilibre inférieures à celle du KCl, à 20°C :

**Solution saturée de Carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) → 43,2 ± 0,3% HR**

**Solution saturée de Bromure de sodium (NaBr) → 59,1 ± 0,4% HR**

**Solution saturée de sulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 80,9 ± 0,3% HR**

Pour simplifier la lecture du manuscrit, les expériences faites à 80,9 ± 0,3% d'humidité relative seront nommées 80%, celles réalisées à 59,1 ± 0,4% d'humidité relative seront nommées 60% et enfin celles à 43,2 ± 0,3% seront nommées 40%.

La majorité des expériences de croissance a été réalisée à une humidité relative de 80% (sulfate d'ammonium), permettant d'obtenir une faible sursaturation de la solution de KCl et donc une croissance lente des cristaux de KCl (cf chapitre III).

Les expériences réalisées à 60% et 40% ont permis d'augmenter la sursaturation de la solution et de mettre en évidence l'impact de ce facteur sur la croissance des cristaux de KCl (Chapitre IV).

## **II.4.2 Expériences de croissance de cristaux en solution**

Le cristal est totalement immergé dans une solution initialement saturée. La durée de chaque expérience est de 300h. Plusieurs types d'expériences ont été effectués. Le cristal a été posé ou contraint par différentes charges, suspendu (sans charge) et finalement déposé à proximité de la surface inférieure d'une charge potentielle. Toutes les expériences sont réalisées en conditions de croissance.

### **II.4.2.1 Contrôle des conditions environnementales**

#### **a) Détermination du degré de sursaturation de la solution**

La concentration de la solution a été déterminée au début et à la fin de chaque expérience afin de connaître la sursaturation relative finale de la solution.



En début et en fin d'expérience, 60  $\mu\text{l}$  de solution ont été prélevés à l'aide d'une micropipette. En fin d'expérience le cristal est retiré avec précaution (voir II.4.2.6 ci-après), la solution restante est alors homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique, pour avoir une valeur moyenne de la concentration finale. Les 60  $\mu\text{l}$  de solution ont été pesés et évaporés. La quantité de sel ayant alors cristallisé à partir de 60  $\mu\text{l}$  de la solution ont ensuite été pesés afin de déterminer la concentration de la solution. L'erreur maximale sur le prélèvement fait avec une micropipette est de 1% (indication fournie par le fabricant).

Le degré de sursaturation final ( $\beta$ ) de la solution a été déterminé par l'équation:  $\beta = C/C_0$  et la sursaturation relative est  $\sigma = C - C_0/C_0$

Avec  $C$  la concentration finale et  $C_0$  la concentration d'équilibre du KCl.

### b) Contrôle de l'humidité relative et de la température

Toutes les expériences de croissance ont été menées dans une enceinte climatique où l'humidité relative et la température sont mesurées par un thermohygromètre TESTO 175 H1 qui enregistre des valeurs de température et d'humidité relative toutes les 5 minutes. La précision de cet appareil est de 3% sur l'humidité relative et 0,5°C sur la température avec une résolution de 0,1% et 0,1°C. La température dans l'enceinte climatique a été fixée à 20°C grâce à l'utilisation d'une résistance chauffante. La mise en température du matériel est effectuée pendant deux jours avant le début de l'expérience.

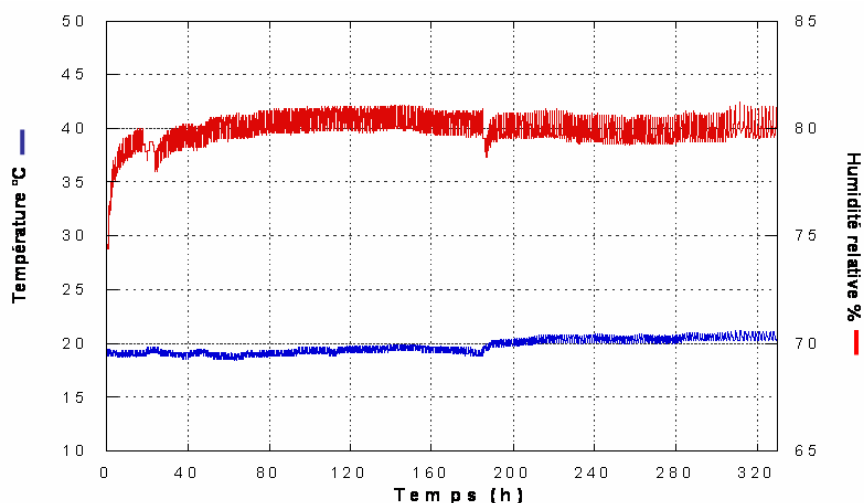


Figure II- 35 : Exemple de variations de l'humidité relative et de la température lors de l'expérience CGC1.80%

Le signal de l'humidité relative est sinusoïdal avec une période de 55 minutes et une amplitude de 1%. Cette variation est inférieure à la précision de mesure de l'appareillage.

Le signal de la température est aussi sinusoïdal avec une période de 50 minutes et une amplitude de 0,5°C qui correspond à la précision de mesure de l'appareil.

Au début de l'expérience, la porte de l'enceinte climatique est ouverte afin de pouvoir introduire les échantillons. L'ouverture provoque une baisse de l'humidité qui se réajuste grâce au bain de solution saline tamponnant l'humidité relative. L'humidité augmente alors lentement jusqu'à atteindre un plateau (Figure II-35). L'humidité et la température ne sont pas totalement stables pendant les 300h. Les baisses de l'humidité sont à chaque fois corrélées avec des hausses de températures. Des variations ont aussi été provoquées par l'ouverture de l'enceinte climatique ou bien par des variations causées par la climatisation de la pièce dans laquelle ont été réalisées les expériences. L'impact de ces variations sur le comportement du cristal a été étudié dans le paragraphe suivant.

#### II.4.2.2 Croissance d'un cristal verticalement contraint par un poids

Les expériences ont été réalisées sur des cristaux grossièrement clivés soumis à une humidité relative de 80%, 60% et 40%. Une nouvelle série a été réalisée sans évaporation de la solution saturée de KCl, en déposant une couche d'huile de paraffine en surface de la solution. L'état de surface des cristaux étant un facteur important, deux séries supplémentaires d'expériences ont été effectuées avec 3 cristaux parfaitement clivés et 3 cristaux polis à 80% d'humidité relative.

Une charge totalement mouillante a été utilisée. Une plaque de verre ayant des dimensions de 20x20x5 mm et imposant une force minimale sur le cristal de 0,1N<sup>\*</sup>. La surface de la plaque de verre est hydrophile. Ainsi, la solution de KCl mouille parfaitement la plaque de verre.

Afin d'étudier l'effet de la mouillabilité de la charge sur la croissance des cristaux contraints, une second charge a été utilisée. Il s'agissait d'une plaque de verre ayant des dimensions de 20x20x5 mm et imposant une force minimale sur le cristal de 0,1N<sup>\*</sup> enduite de polydiméthylsiloxane (PDMS). Le PDMS est un polymère hydrophobe étalée par spin coating<sup>\*\*\*</sup> sur la surface de la plaque de verre en une couche d'environ 1 mm d'épaisseur puis séchée pendant 24h à 60°C. La surface est hydrophobe et totalement non mouillante.

Mais, à cause des propriétés adhésives du PDMS, la charge a totalement moulé la surface du cristal empêchant la présence d'un film de solution dès le départ de l'expérience. De ce fait, l'effet de la mouillabilité sur le comportement du cristal contraint en solution n'a pas pu être mis en évidence. Les résultats obtenus seront exposés seulement en annexe VII.

Au début de l'expérience, le bilan des forces effectives appliquées sur la face sommitale est de 0,7N (force imposée par le palpeur incrémental 0,6N + 0,1N imposée par la plaque de verre).

Sur la face basale, le poids du cristal doit être pris en compte (0,019N pour un cristal idéal de 1cm<sup>3</sup>). La force effective imposée sur la face basale est donc de 0,719N.

La charge appliquée sur la face sommitale du cristal impose une pression P. En effet, la pression exprimée en pascal (Pa) est une force par unité de surface (Nm<sup>-2</sup>).

La pression résultante appliquée sur la face sommitale est de 7kPa et de 7,19kPa sur la face basale. Ces pressions ont été calculées pour des faces idéales planes avec une surface de contact entre la charge et la face du cristal de 1cm<sup>2</sup>. Mais les surfaces des cristaux utilisés, présentent une certaine macrorugosité qui entraîne une diminution de la surface de contact.

La pression imposée sur la face sommitale et la face basale calculée au début de l'expérience est donc minimale et la pression effective doit être bien supérieure.

Le cristal de KCL est déposé sur le fond d'un bécher. Il est ensuite immergé dans une solution de KCl saturée. Cette dernière a préalablement été placée dans un bécher fermé, dans l'enceinte climatique quelques jours avant l'expérience, pour s'assurer qu'elle soit à 20°C au début de l'expérience.

La charge est alors déposée sur la face sommitale du cristal. La charge est en premier inclinée contre une arête de la face sommitale puis délicatement déposée sur la totalité de la face afin

---

\* Ces valeurs sont corrigées de la poussée d'Archimède imposée sur la plaque de verre à moitié immergée au début de l'expérience.

\*\*\* Spin coating : enduction centrifuge est une technique de déposition de film sur des surfaces planes. La plaque de verre est maintenu par du verre sur un plateau tournant à haute vitesse constante afin de répandre le PDMS déposé (sous forme liquide) de façon uniforme par force centrifuge

d'éviter la formation de bulles d'air entre la charge et la face sommitale du cristal. Au début de l'expérience environ 4 mm de la charge sont immergés en solution (Figures II-36 et II-37). A la fin, le niveau de solution dans le bécher a diminué de 1    2 mm lorsque les expériences sont réalisées à 80% d'HR et d'environ 3 mm lorsque l'humidité dans l'enceinte est de 60%, de sorte que le cristal reste immergé en solution pendant toute la durée de l'expérimentation. En revanche à 40%, 6ml de solution ont du être ajoutés par deux fois afin de maintenir le cristal immergé.

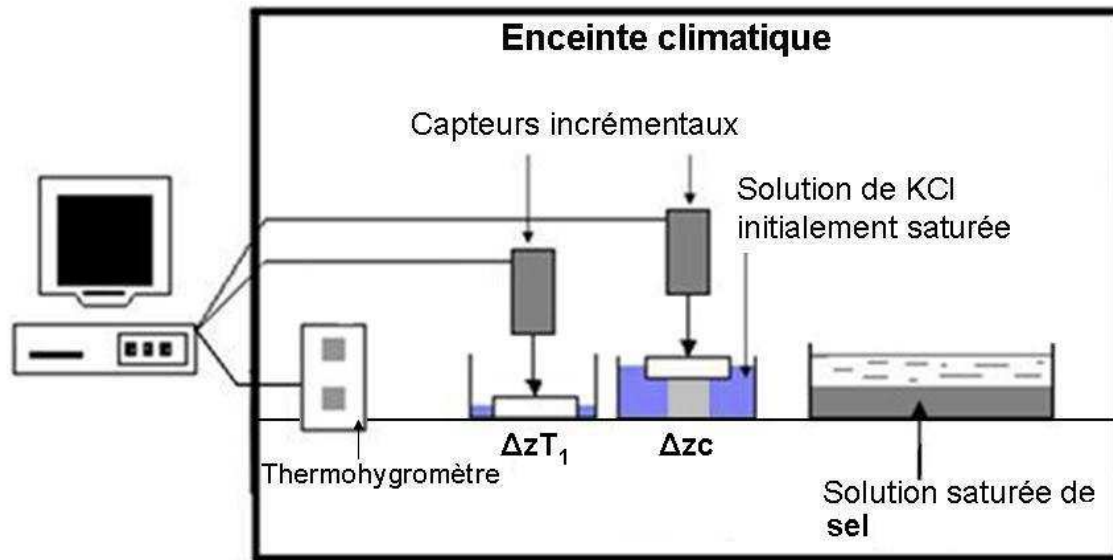


Figure II- 36: Représentation Schématique du montage expérimental d'un cristal contraint par une charge

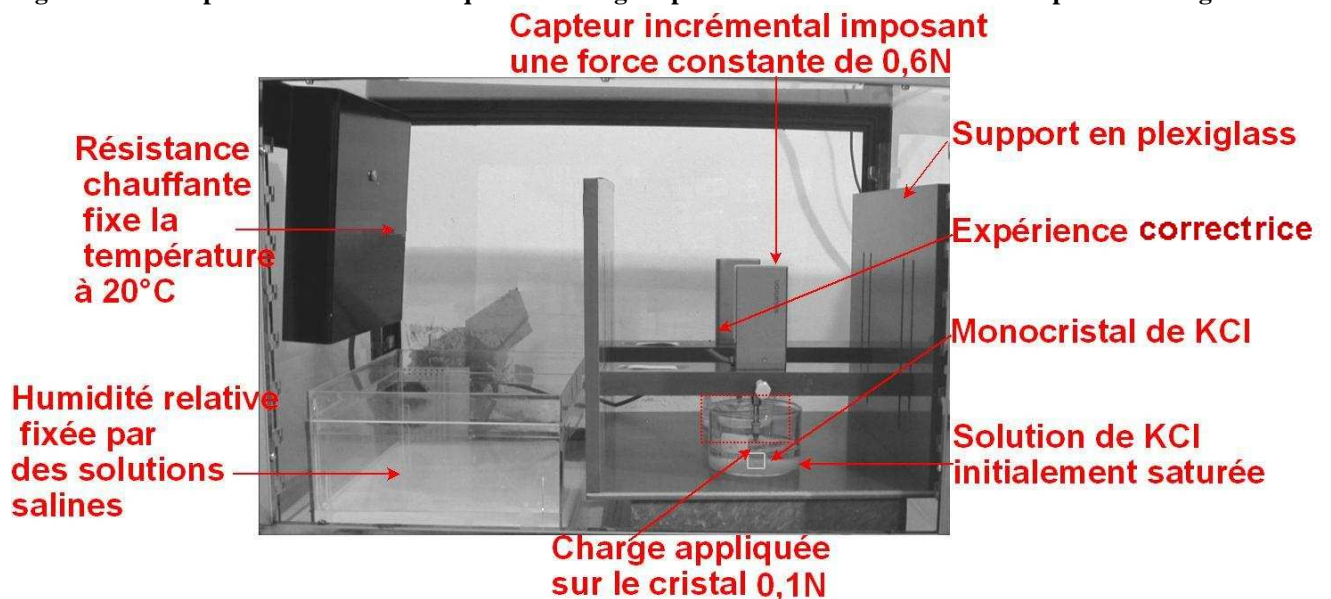


Figure II- 37: Photo du montage expérimental pour l'étude d'un cristal en croissance contraint par une charge

La hauteur du cristal ( $z$ ) est mesurée pendant toute la durée de l'expérience en utilisant un capteur incrémental de déplacement qui enregistre les valeurs brutes de variations cumulées ( $\Delta z_{cp}$ ) du cristal et de la plaque de verre (exemple des valeurs de  $\Delta z_{cp}$  du cristal CGC2.80% figure II-38). Le zéro de référence est directement enregistré dès que la pointe du palpeur est en contact avec la partie émergée de la charge.

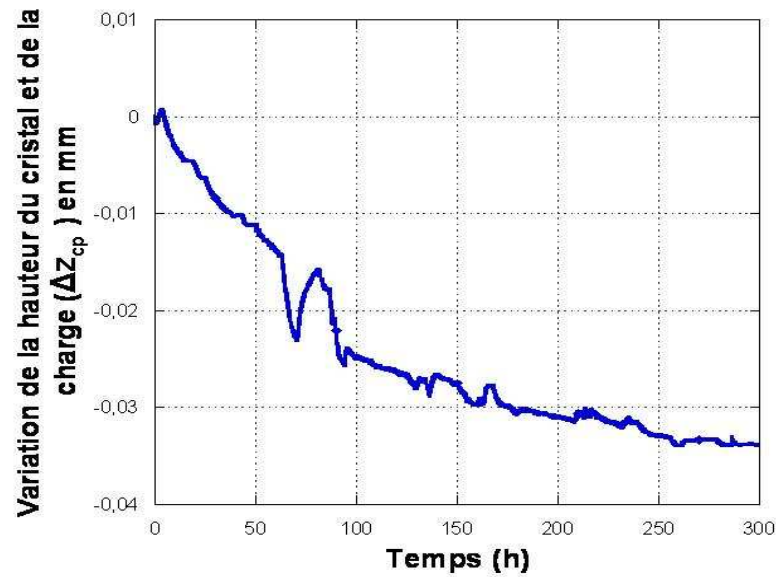


Figure II- 38: Variation cumulée de la hauteur du cristal CGC1.80% et de la plaque de verre ( $\Delta z_{cp}$ ) en fonction du temps.

### Corrections effectuées

Afin d'obtenir des valeurs corrigées de la variation de hauteur du cristal, deux types d'expérience ont été effectués.

Une première correction a été réalisée en utilisant un second palpeur incrémental, (toujours le même sur toutes les expériences réalisées), qui mesure les variations de hauteur de la charge (plaque de verre) au trois quart immergée en solution de KCl ( $\Delta z_{T1}$ ). Les valeurs obtenues sont soustraites des valeurs brutes de variation de la charge et du cristal en solution ( $\Delta z_{cp}$ ) (courbe bleue figure II-39). Ceci permet de prendre en compte le déplacement vertical de l'appareillage du à différentes causes telles les vibrations environnementales et les variations induites par de légers changements de températures et d'humidité relative ainsi que le montre l'exemple pris sur le cristal CGC2.80% courbe rouge figure II-39).

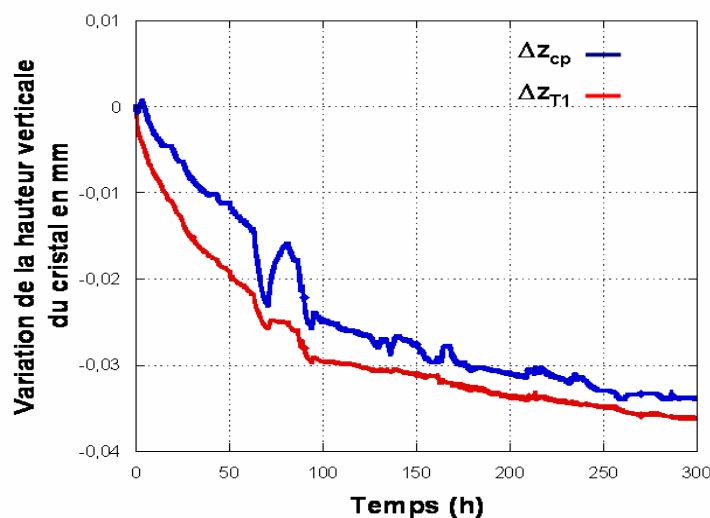


Figure II- 39 : Variation cumulée de la hauteur du cristal et de la plaque de verre ( $\Delta z_{cp}$ ). Variation de la hauteur de la plaque de verre et du cristal corrigée de la variation de hauteur de la charge ( $\Delta z_{T1}$ ). Exemple du cristal CGC2.80% .

Une seconde correction a été effectuée avec un cristal de KCl verticalement contraint par une charge (plaque de verre) sans solution. Un capteur incrémental enregistre les variations de hauteur du cristal et de la charge sans solution à 20°C et à 80% d'humidité relative :  $\Delta z_A$  (Figure II-40). Un autre capteur incrémental mesure simultanément les possibles déplacements de la charge dans l'air  $\Delta z_B$  (Figure II-40).

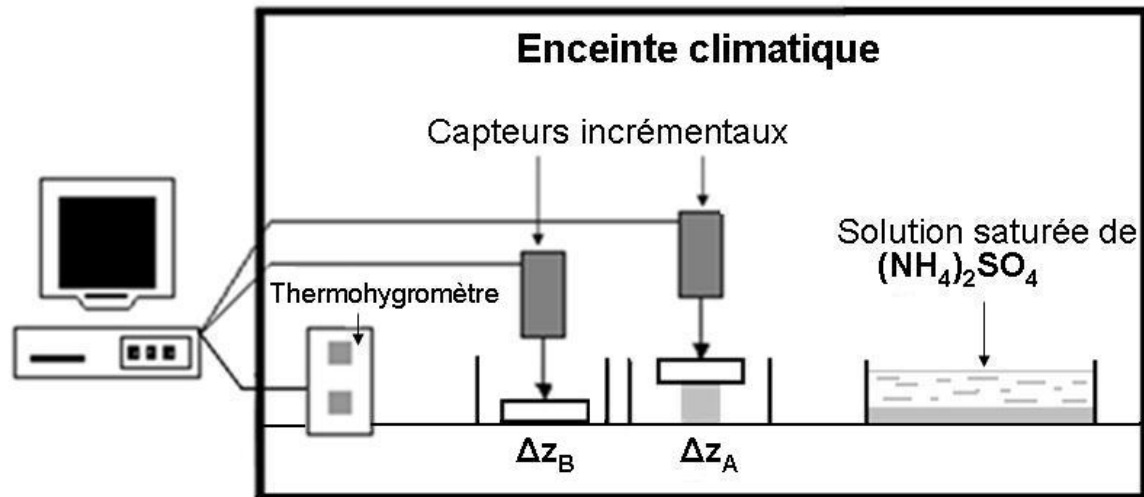


Figure II- 40: Montage expérimental afin d'évaluer le fluage du cristal.

Cette seconde correction permet d'évaluer le fluage du cristal ( $\Delta z_{T2} = \Delta z_A - \Delta z_B$ ). Il est mesuré à sec et n'est donc pas rigoureusement identique au fluage que subit le cristal dans l'expérience avec la charge en solution. Par ailleurs, il a été montré que le fluage en solution n'est pas très différent quand la solution est à saturation (Laurent, 1959). L'adoucissement hydraulique augmente le fluage du solide immergé. L'augmentation de solubilité d'un cristal sous charge ne permet pas de mesurer le fluage en solution saturée.

La diminution de la hauteur du cristal atteint un état stationnaire après 100h (figure II-41). La vitesse de déformation moyenne est de  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm h}^{-1}$ , soit un taux moyen de diminution de l'ordre de  $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ .

Une tendance globale du fluage d'un cristal de KCl de 1cm de hauteur est donnée à l'aide d'une régression polynomiale de la courbe expérimentale. Cette tendance va être utilisée dans toutes les expériences en solution pour s'affranchir du fluage.

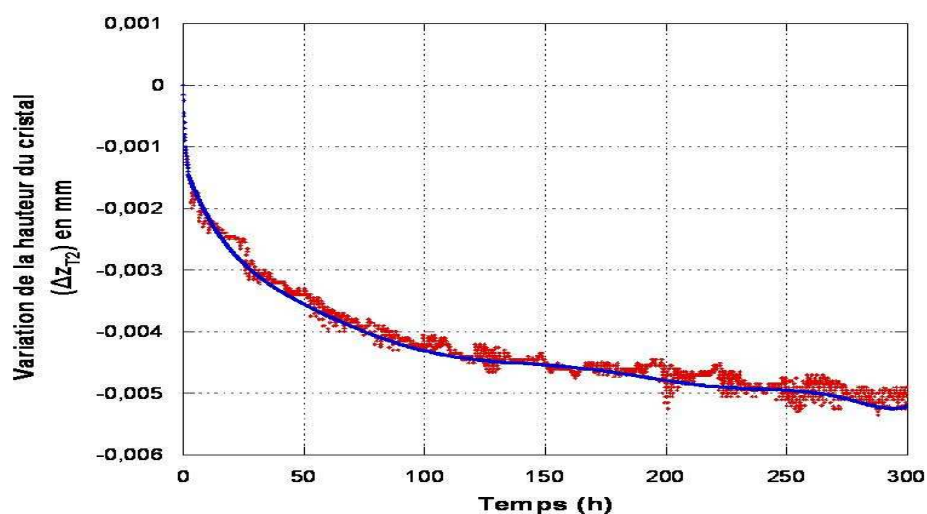


Figure II- 41: Fluage d'un cristal clivé de KCl sous l'effet de la charge imposée (valeurs brutes et régression polynomiale).

Finalement les valeurs corrigées de variations de hauteur du cristal ( $\Delta z_c$ ) sont obtenues en soustrayant au déplacement brut mesuré ( $\Delta z_{cp}$ ), le déplacement dû au fluage  $\Delta z_{T2}$  et celui de la plaque de verre ( $\Delta z_{T1}$ ).  $\Delta z_c = \Delta z_{cp} - (\Delta z_{T1} + \Delta z_{T2})$  (Courbe verte Figure II-42).

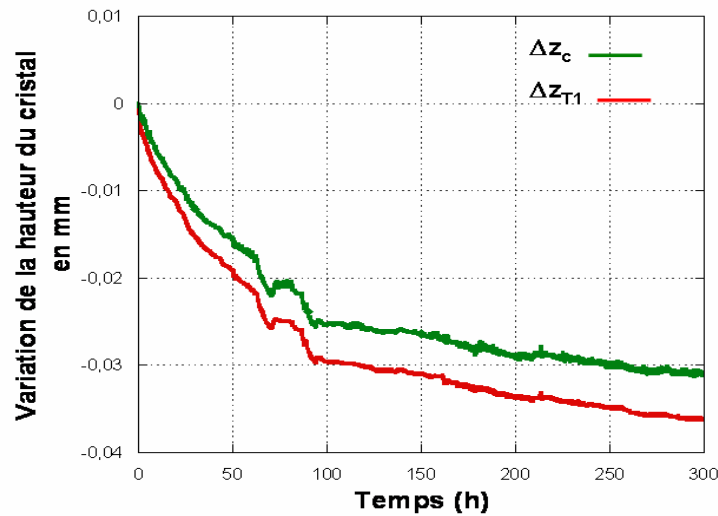


Figure II- 42 : Variation de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) du cristal CGC2.80% corrigée du fluage ( $\Delta z_{T2}$ ) et de la variation de hauteur de la plaque de verre ( $\Delta z_{T1}$ ) et courbe corrigée de ( $\Delta z_{T1}$ ).

Malgré les corrections des variations dues au fluage et aux variations de l'appareillage (plaque de verre et support), les courbes de variation de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) des cristaux présentent encore des variations plus ou moins grandes.

Afin de comprendre les causes de ces variations brutales de hauteur, la courbe de variation de hauteur obtenue lors de l'expérience CP2.80% a été choisie du fait des fortes variations mesurées (figure II-43). Les variations de hauteurs sont corrélées avec les fluctuations de température et d'humidité relative pendant l'expérience (figure II-43).

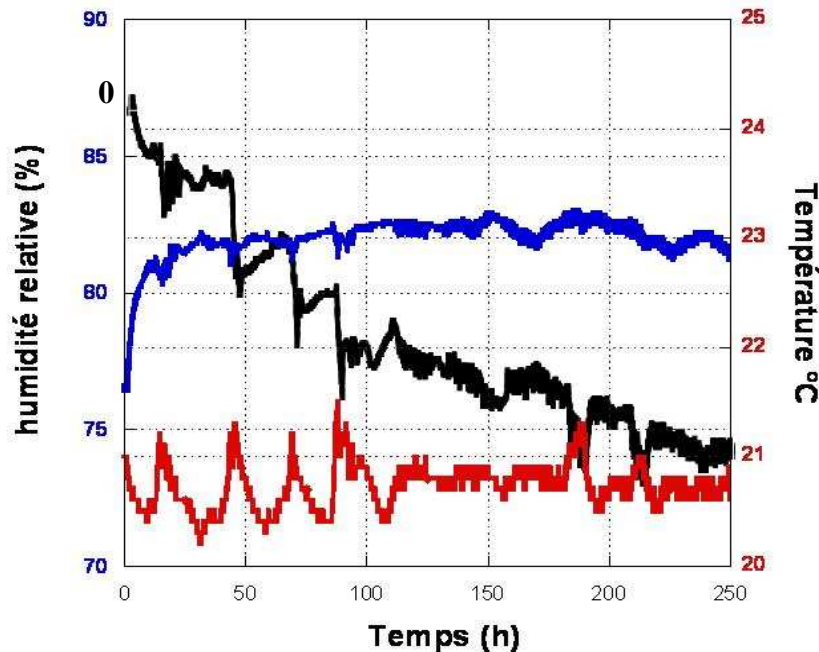


Figure II- 43: Variations de l'humidité relative (courbe bleue) et de la température (courbe rouge) pendant l'expérience réalisée sur le cristal CP2 à 80% d'humidité relative. La variation de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) du cristal CP2 est représentée par la courbe noire.



Pendant les dix premières heures, l'humidité relative augmente de 4,5% et la température diminue de 0,6°C. Ces variations sont accompagnées par une diminution rapide de la hauteur du cristal ( $\Delta z_c$ ) de 1 $\mu\text{m}$ .

Cinq fortes hausses de température respectivement de 0,85°C, 0,9°C, 1,1°C, 0,6°C, 0,5°C sont ensuite notables à la 40<sup>ème</sup>, 62<sup>ème</sup>, 85<sup>ème</sup>, 182<sup>ème</sup> et 209<sup>ème</sup> heure.

Les trois premières hausses de température sont accompagnées par des baisses de l'humidité relative de 0,7%, 0,8%, 0,9% à la 40<sup>ème</sup>, 60<sup>ème</sup>, 85<sup>ème</sup> heure.

Elles correspondent à des variations de hauteur dans l'expérience CP2.80% de 2 $\mu\text{m}$  à la 40<sup>ème</sup> heure, de 1,7 $\mu\text{m}$  à la 62<sup>ème</sup>, de 2,2  $\mu\text{m}$  à la 85<sup>ème</sup>, 1,2 $\mu\text{m}$  à la 182<sup>ème</sup> heure et de 1 $\mu\text{m}$  à la 209<sup>ème</sup> heure

Les variations de température et d'humidité relative sont régulières entre 10h et 12h, pendant 3 jours consécutifs. Il semble qu'elles soient dues à des accidents climatiques réguliers peut être causés par la climatisation de la pièce dans laquelle se déroule l'expérience.

Les fortes hausses et chutes de la hauteur sont donc induites par des fluctuations de température et d'humidité relative.

Les mêmes variation de la hauteur sont présentes sur les courbes de variation de hauteur de la plaque de verre seule immergée en solution ( $\Delta z_{T1}$ ) et sur les courbes de variation de hauteur du cristal et de la plaque de verre (sans cristal) ( $\Delta z_{cp}$ ) (figure II-44). Mais l'amplitude des variations est plus importante lors de la mesure de ( $\Delta z_{cp}$ ) (courbe verte figure II-44) que lors de la mesure de ( $\Delta z_{T1}$ ) (courbe orange figure II-47). Ce qui explique la présence des fluctuations sur la courbe finale de variation de hauteur ( $\Delta z_c$ ) ( $\Delta z_c = \Delta z_{cp} - \Delta z_{T1}$ ) (courbe noire figure II-44).

Les hausses et chutes rapides présentes sur les courbes de variations de hauteur ne sont donc pas causées par de brutales croissances ou dissolutions du cristal dans la direction de la contrainte. Il semblerait que cette différence d'amplitude soit intrinsèque au palpeur. En effet, le palpeur réalisant la mesure *in-situ* de  $\Delta z_{T1}$  est toujours le même dans toutes les expériences. Son amplitude de mesure, commandée par un ressort, est moins importante de celle du palpeur utilisé pour les mesures de  $\Delta z_{cp}$  (Figure II-44).

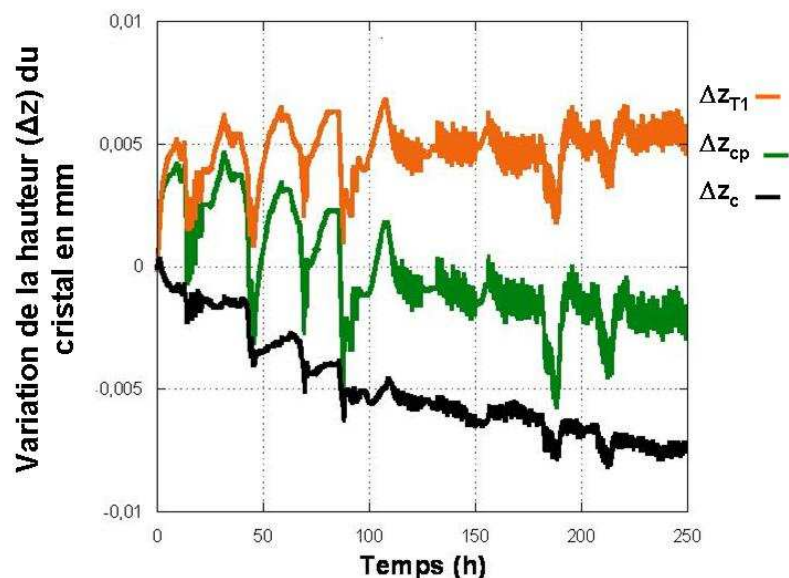


Figure II- 44 : Variations brutes de hauteur du cristal et de la plaque de verre ( $\Delta z_{cp}$ ), variations de la plaque de verre et de l'appareillage ( $\Delta z_{T1}$ ) et variation de la hauteur du cristal seul ( $\Delta z_c$ ).

### *Comportements théoriques du cristal dans la direction de la contrainte*

Les valeurs de déplacement  $\Delta z_c$  donnent accès au comportement global du cristal dans la direction de la contrainte (figures II-45, II-46, II-47). Une augmentation de  $\Delta z_c$  témoigne de la croissance du cristal dans la direction de la contrainte (Figure II-45), une diminution de  $\Delta z_c$  témoigne d'une dissolution du cristal dans la direction contrainte (Figure II-46). S'il n'y a aucune variation de  $\Delta z_c$  cela témoigne d'une situation d'équilibre (Figure II-47).

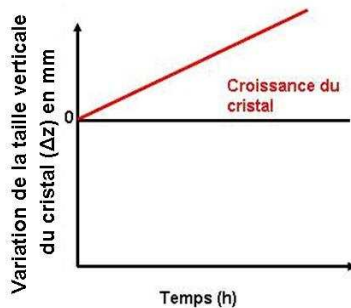


Figure II- 45: Augmentation de la hauteur du cristal

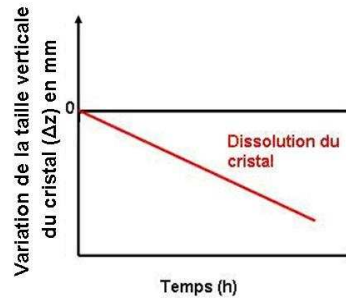


Figure II- 46: Diminution de la hauteur du cristal

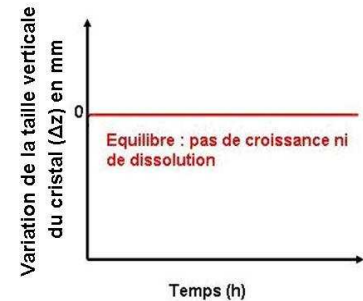


Figure II- 47: Equilibre, aucune variation de hauteur du cristal

Afin de comprendre l'effet de la charge sur la croissance d'un cristal en solution une expérience de croissance d'un cristal non contraint et une série d'expériences de cristaux contraints par de très faibles charges ont été réalisées.

#### **II.4.2.3 Croissance d'un cristal suspendu, non contraint**

Un monocristal de KCl est suspendu par un fil de nylon dans la solution de KCl initialement saturée (Figures II-48, II-50). Il est ainsi libre de croître dans toutes les directions. Cette expérience de croissance d'un cristal non contraint a été réalisée sur deux cristaux grossièrement clivés à 80% HR pendant 300h.

#### **II.4.2.4 Croissance d'un cristal verticalement contraint par son seul poids**

Un monocristal de KCl a été déposé sur le fond plat d'un bécher et immergé dans une solution initialement saturée (Figures II-49, II-50). La charge est représentée par le poids du cristal (corrigé de la poussée d'Archimède). Cette expérience a été réalisée sur cinq cristaux grossièrement clivés de dimension, de poids et de surface d'appui différente à 80% HR pendant 300h. La contrainte imposée sur la face basale est différente a été calculée dans chaque cas (Annexe V).





Figure II- 48: Macrophotographie du cristal de KCl suspendu immergé dans une solution saturée ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=80\%$ , 300h d'expérimentation).

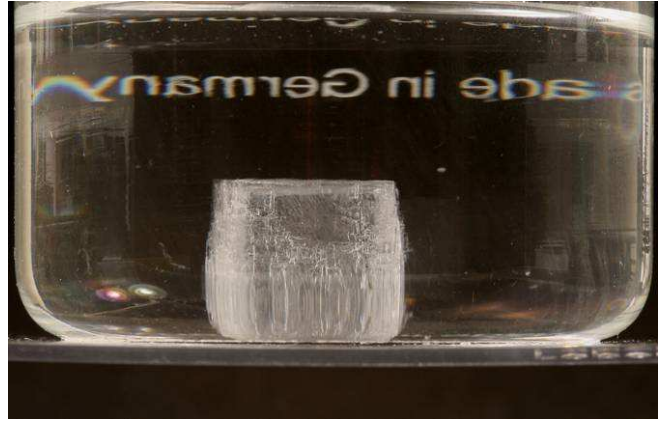


Figure II- 49 : Macrophotographie du cristal de KCl posé au fond d'un bécher et immergé dans une solution saturée ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=80\%$ , 300h d'expérimentation).

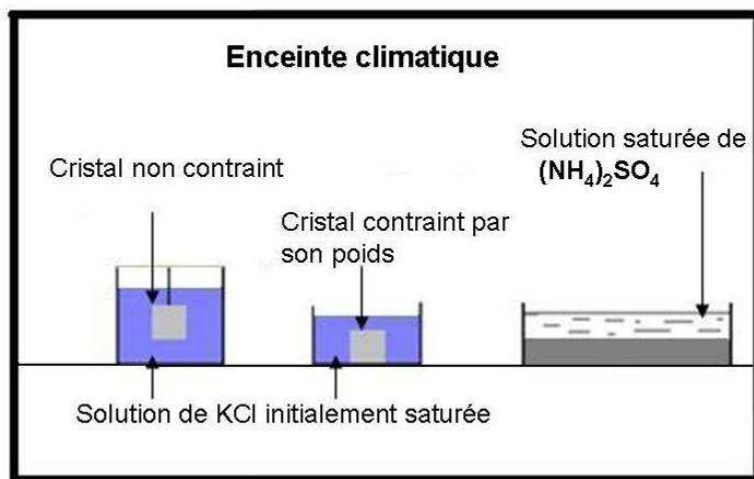


Figure II- 50: Représentation schématique du dispositif expérimental d'un cristal suspendu dans une solution initialement saturée de KCl (à gauche) et d'un cristal posé au fond d'un bécher. L'humidité relative est tamponnée par une solution saturée de sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et la température est fixée à  $20^{\circ}\text{C}$ .

#### II.4.2.5 Croissance d'un cristal approchant la surface de la charge

Dans les expériences précédentes, la charge est directement au contact du le cristal. Afin de savoir si un cristal est capable de se mettre lui-même sous contrainte lors de sa croissance, nous avons réalisé une nouvelle série d'expérience en plaçant la charge au dessus du cristal. En effet, la charge représentée par la plaque de verre de 10g ayant des dimensions de 20x20x5mm repose horizontalement sur un trépied en plexiglas rigide fabriqué dans les ateliers du CINaM. Ce trépied est constitué d'une base circulaire sur laquelle s'insèrent 3 pieds sur lesquels repose la plaque de verre à une hauteur  $\Delta h$  d'environ 0,5 mm au dessus du cristal (Figure II-51).

Le cristal de KCl est placé au centre du trépied, sa face basale est en contact avec le fond du bécher. Il est totalement immergé dans la solution. La plaque de verre est elle à moitié immergée dans la solution saturée.

Deux dispositifs ont été utilisés :

Dans un premier cas, le cristal est posé sur sa face  $(00\bar{1})$  et sa face  $(001)$  est parallèle à la base de la charge à une distance d'environ  $260\text{ }\mu\text{m}$  (figure II-51)<sup>†††</sup>.

Dans un second cas, le cristal a été clivé, poli selon  $[110]$  et posé sur cette nouvelle face, de manière à ce qu'une arête soit parallèle à la base de la charge à une distance au départ de l'expérience d'environ  $660\text{ }\mu\text{m}$  (figure II-51). Le second type d'expérience a été mené afin de faciliter l'accès du cristal à la solution.

Ces expériences ont été réalisées sur des cristaux grossièrement clivés dans une enceinte climatique, à 80% d'humidité relative pendant 2000 heures.

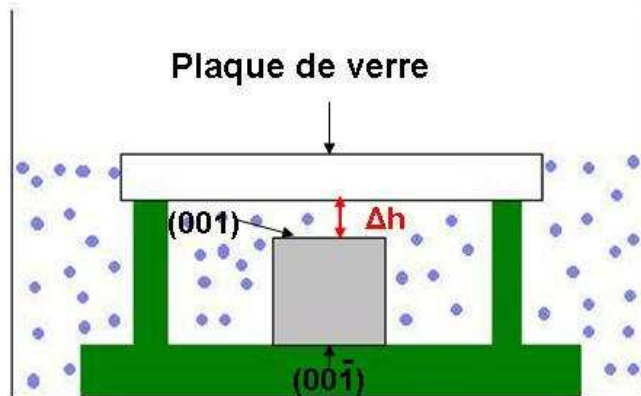
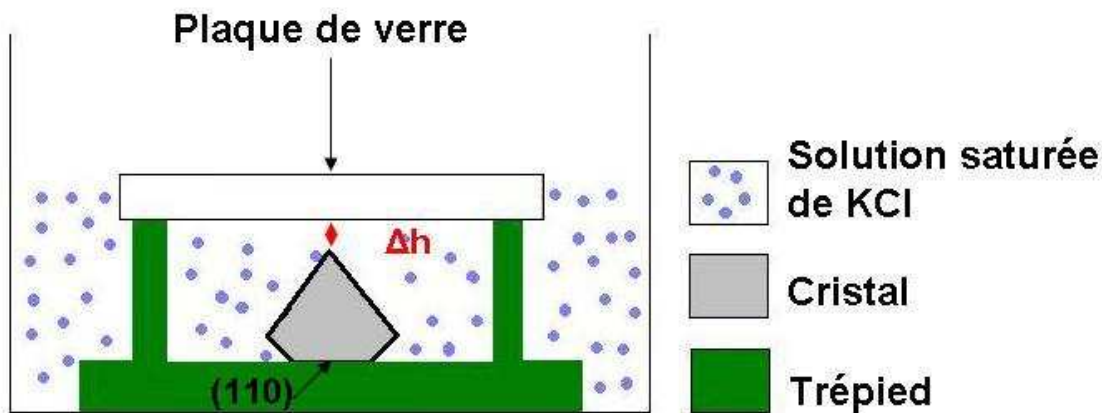


Figure II- 51: Représentation schématique du premier dispositif mis en place (en haut) et du second dispositif (en bas). L'expérience est réalisée à 80% et 20°C



Le bécher dans lequel se trouve le dispositif explicité ci-dessus est placé sous un microscope photonique NACHET. La distance que parcourt la crémaillère entre la mise au point sur la face sommitale du cristal et la mise au point sur la partie basse de la plaque de verre correspond à  $(\Delta h)$  (figure II-51). La distance parcourue est mesurée *in-situ* par un comparateur de mesure pendant 300h. Le 0 de référence est déterminé lors de la mise au point sur la base de la plaque de verre.

#### II.4.2.6 Sortie du cristal

A la fin de chaque expérience, le cristal est retiré de la solution avec précaution. En effet, si le cristal est directement extrait (A figure II-52) des gouttelettes de solution risquent de rester

<sup>†††</sup> Cette distance a été mesurée en soustrayant la distance entre le fond du bécher et le haut des pieds du trépied et la hauteur du cristal (mesuré par comparateur).

sur la surface du cristal (B figure II-52) et par évaporation sont susceptibles de former des microcristaux qui fausseraient les résultats (C figure II-52). Afin d'éviter ce scénario, une couche de paraffine d'une épaisseur d'environ 5 mm est déposée à la surface de la solution (D Figure II-52). Lorsque le cristal est retiré de la solution (E figure II-52), le film de paraffine recouvre toute la surface du cristal empêchant la présence de gouttelettes (F figure II-52). Le cristal est ensuite immergé dans du toluène pendant 20 minutes afin de dissoudre le film de paraffine (G figure II-52). Il est ensuite séché avant de pouvoir être pesé, mesuré et observé à l'aide des techniques citées ci-avant.

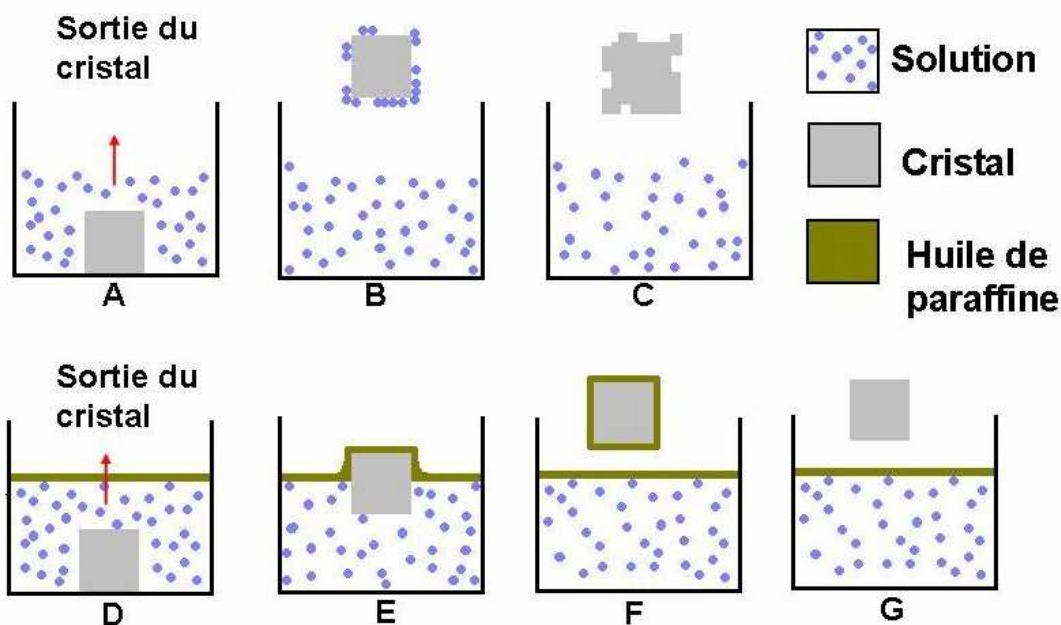


Figure II- 52 : Représentation schématique de la sortie du cristal. A,B,C sortie sans aucune précaution et formation de microcristaux sur les faces du cristal. D, E, F sortie en utilisant un film de paraffine évitant la formation de microcristaux.

***Troisième Partie : Reproduction des expériences de  
Correns avec du chlorure de potassium :  
Croissance d'un cristal contraint en solution***

<b><i>III Reproduction des expériences de Correns avec du Chlorure de potassium : Croissance en solution d'un cristal de KCl contraint</i></b> .....	<b>88</b>
<b>III.1 Expérience de croissance en solution des cristaux grossièrement clivés sous charge .</b> .....	<b>88</b>
III.1.1 Variation du poids des cristaux .....	88
III.1.2 ..... Variation de la dimension horizontale des cristaux selon [100] et [010] .....	89
III.1.3 Comportement du cristal dans la direction verticale [001] .....	92
III.1.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux grossièrement clivés. ....	100
<b>III.2 Rôle de l'état de surface</b> .....	<b>104</b>
III.2.1 Variation du poids des cristaux .....	104
III.2.2 Comportement du cristal dans les directions [100] et [010] non contraintes .....	104
III.2.3 Comportement des cristaux dans la direction [001].....	106
<b>III.3 Discussion des expériences de croissance de cristaux sous charges</b> .....	<b>116</b>
III.3.1 Comportement des faces latérales des cristaux sous charge .....	117
III.3.2 Comportement du cristal dans la direction de la charge .....	118
III.3.3 Résultats expérimentaux et équation de Correns .....	123

### III Reproduction des expériences de Correns avec du Chlorure de potassium : Croissance en solution d'un cristal de KCl contraint

Devant les contradictions relevées dans le chapitre 1, les anciennes expériences de Correns et Steinborn (1939, 1949) ont été reproduites avec pour objectif de savoir si un cristal de KCl, dans des conditions de croissance et dans un environnement mieux contrôlé est capable, de repousser un poids et donc d'exercer une force linéaire de cristallisation.

Dans un premier temps, des expériences ont été menées sur 7 cristaux grossièrement clivés, sous une charge appliquée (plaque de verre) imposant une force de 0,7N (face sommitale) à 0,719N (face basale). Elles ont été réalisées à température et humidité relative constantes ( $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  et  $80 \pm 3\%$ ) pendant 300h.

Ensuite, afin d'évaluer l'influence de l'état de surface sur le comportement du cristal, des expériences ont été menées, dans les mêmes conditions, sur trois cristaux polis ainsi que sur trois cristaux parfaitement clivés.

#### III.1. Expérience de croissance en solution des cristaux grossièrement clivés sous charge

##### III.1.1 Variation du poids des cristaux

Le poids de tous les cristaux a augmenté après 300h d'expérimentation (Tableau III-1), les expériences ont donc été réalisées en conditions de croissance.

Le gain de poids n'est pas identique dans tous les cas (+ 7,7% à + 4,3%) (Tableau III-1). Cependant, son augmentation semble linéairement corrélée à l'augmentation de la sursaturation relative finale ( $\sigma$ ) déterminée pour chaque expérience (figure III-1).

Les sursaturations ne sont pas identiques dans toutes les expériences. Ceci est sans doute dû à de légères variations de température et d'humidité relative lors des expériences telles qu'elles ont été mises en évidence lors du suivi des variations de hauteur des cristaux au cours du temps (cf chapitre II.4.2.1).

Cristal 80%HR	Poids initial pesé (g)	Bilan massique (g)	Concentration finale mesurée ( $\text{gL}^{-1}$ )*	Sursaturation relative finale $\sigma$ ( $\cdot 10^{-4}$ )
CGC.1	$1,808 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.137 \pm 1.10^{-5}$	$340,30 \pm 0,01$	8,8
CGC.2	$1,820 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.134 \pm 1.10^{-5}$	$340,28 \pm 0,01$	8,2
CGC.3	$2,013 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.160 \pm 1.10^{-5}$	$340,32 \pm 0,01$	9,4
CGC.4	$2,007 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.088 \pm 1.10^{-5}$	$340,20 \pm 0,01$	6,0
CGC.5	$2,235 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.107 \pm 1.10^{-5}$	$340,22 \pm 0,01$	6,5
CGC.6	$2,128 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.132 \pm 1.10^{-5}$	$340,21 \pm 0,01$	6,1
CGC.7	$1,996 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.195 \pm 1.10^{-5}$	$340,27 \pm 0,01$	8,0

\* Concentration initiale  $340,00 \pm 0,01 \text{ gL}^{-1}$

Tableau III- 1: Variations au bout de 300h du poids des cristaux grossièrement clivés sous charge et de la sursaturation ( $\sigma$ ) de la solution à  $T = 20^\circ\text{C}$  et HR= 80%.

D'après la régression linéaire du gain de poids en fonction de la sursaturation relative, on remarque que si la solution n'est pas sursaturée ( $\sigma = 0$ ), il n'y a pas de croissance ce qui est en accord avec la théorie de la croissance cristalline (figure III-1).

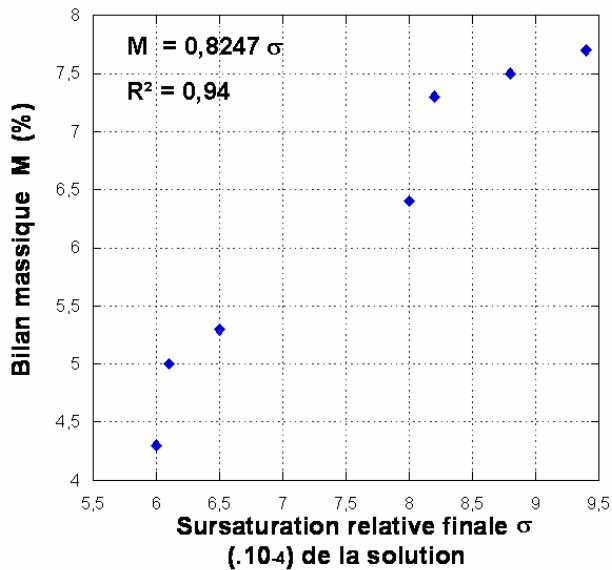


Figure III- 1: Variation du bilan massique (M) en fonction de la sursaturation ( $\sigma$ ) relative finale de la solution pour une croissance sous contrainte des CGC à  $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{HR} = 80\%$  après 300h d'expérimentation

### III.1.2 Variation de la dimension horizontale des cristaux selon [100] et [010]

Tous les cristaux grossièrement clivés montrent le même comportement dans les directions [100] et [010]. Un des cristaux a donc été choisi (CGC1) pour présenter les mesures et les observations réalisées.

Le faciès initialement cubique des cristaux a changé : après expérience, la surface de la face basale est supérieure à la surface de la face sommitale. La largeur de la base des faces latérales a augmenté alors qu'elle a diminué au sommet du cristal. Les quatre faces latérales présentent des variations de dimensions analogues telles que le montrent les figures III- 2, 3, 4, 5.

Le cube qui apparaît transparent avant expérience acquiert une opacité après expérience, qui semble être liée à une augmentation de la rugosité de surface. De nombreux gradins sont visibles sur les faces latérales, surtout à la base du cristal.

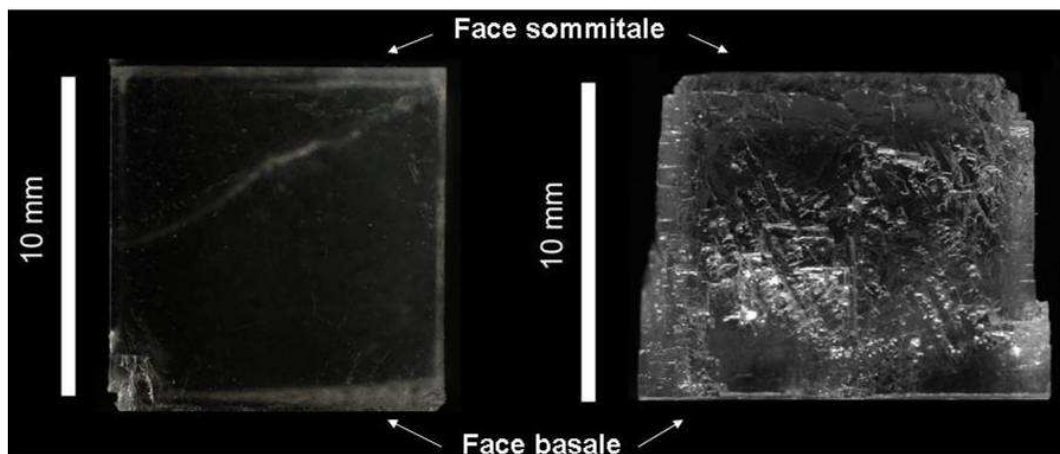


Figure III- 2: Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal avant expérience (à gauche) et après 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 80\%$ ).



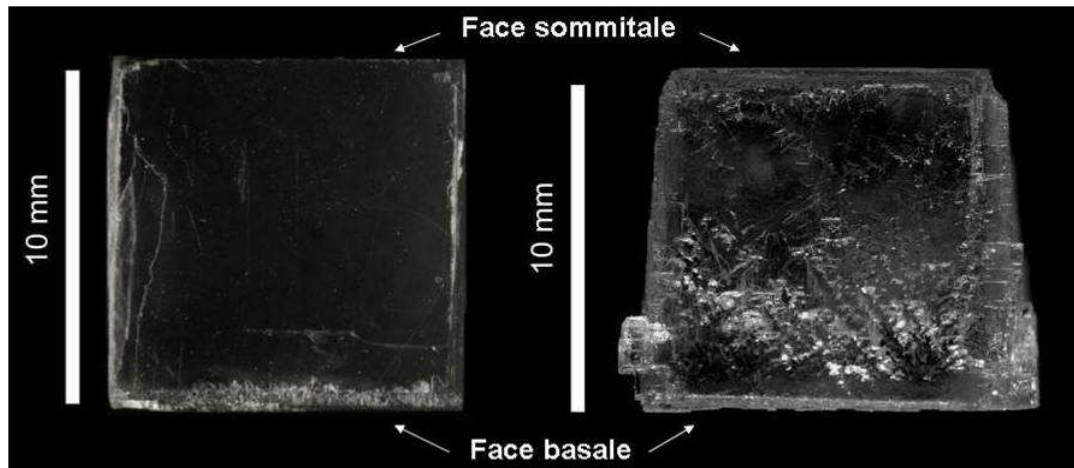


Figure III- 3: Macrophotographie de la face latérale (010) avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 80\%$ ).

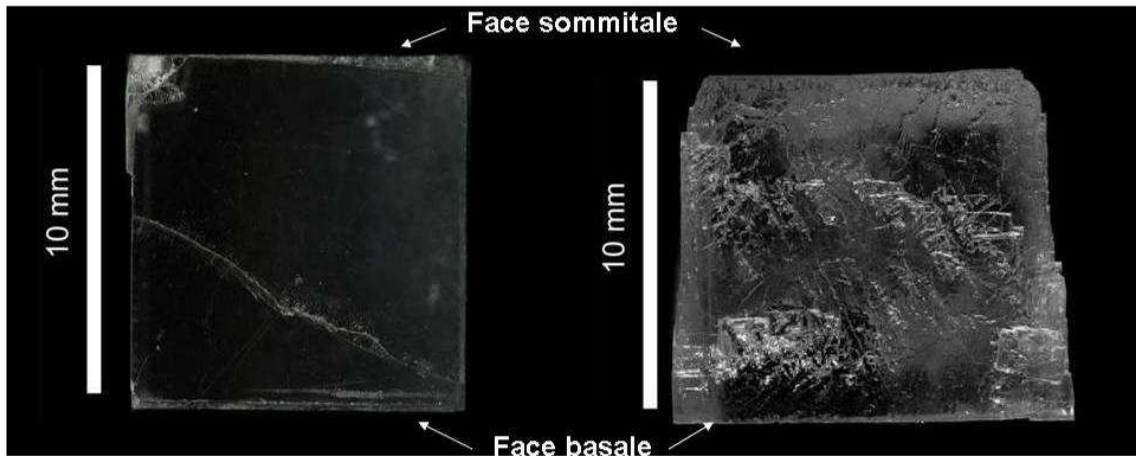


Figure III- 4: Macrophotographie de la face latérale ( $\bar{1}00$ ) avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 80\%$ ).

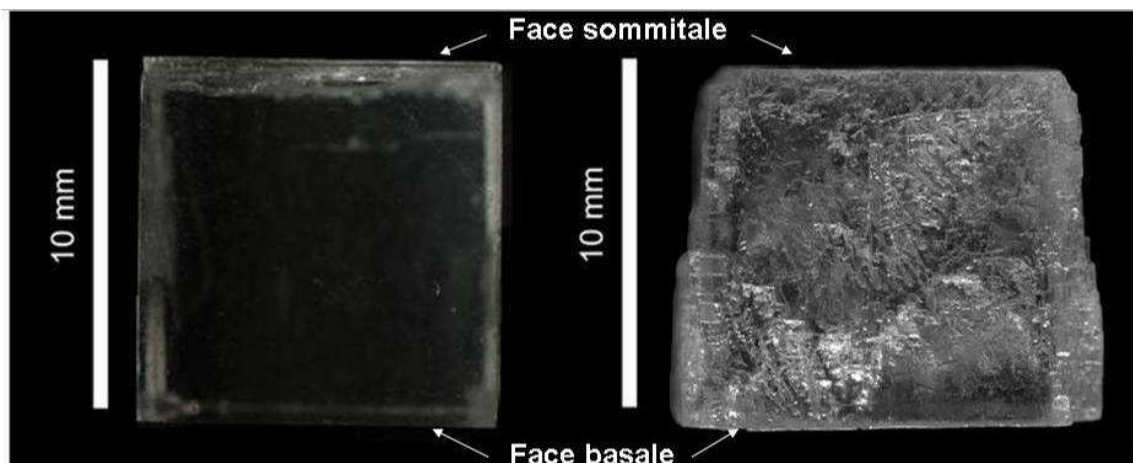


Figure III- 5: Macrophotographie de la face latérale ( $0\bar{1}0$ ) avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 80\%$ ).

Les cristaux initialement cubiques ont acquis un faciès trapézoïdal à base tronquée qui est représenté schématiquement sur la figure III-6.



L'observation du cristal, montre qu'au sommet du cristal les arêtes ont une forme courbe et les angles sont arrondis. Sur environ 500  $\mu\text{m}$  à partir du sommet, le cristal présente des traces de morphologie courbe caractéristiques de la dissolution ((Figure III-7 par référence au chapitre II).

La base des faces latérales présente des gradins de morphologie cubique avec des bords nets caractéristiques de la croissance (figure III-8, par référence au chapitre II).

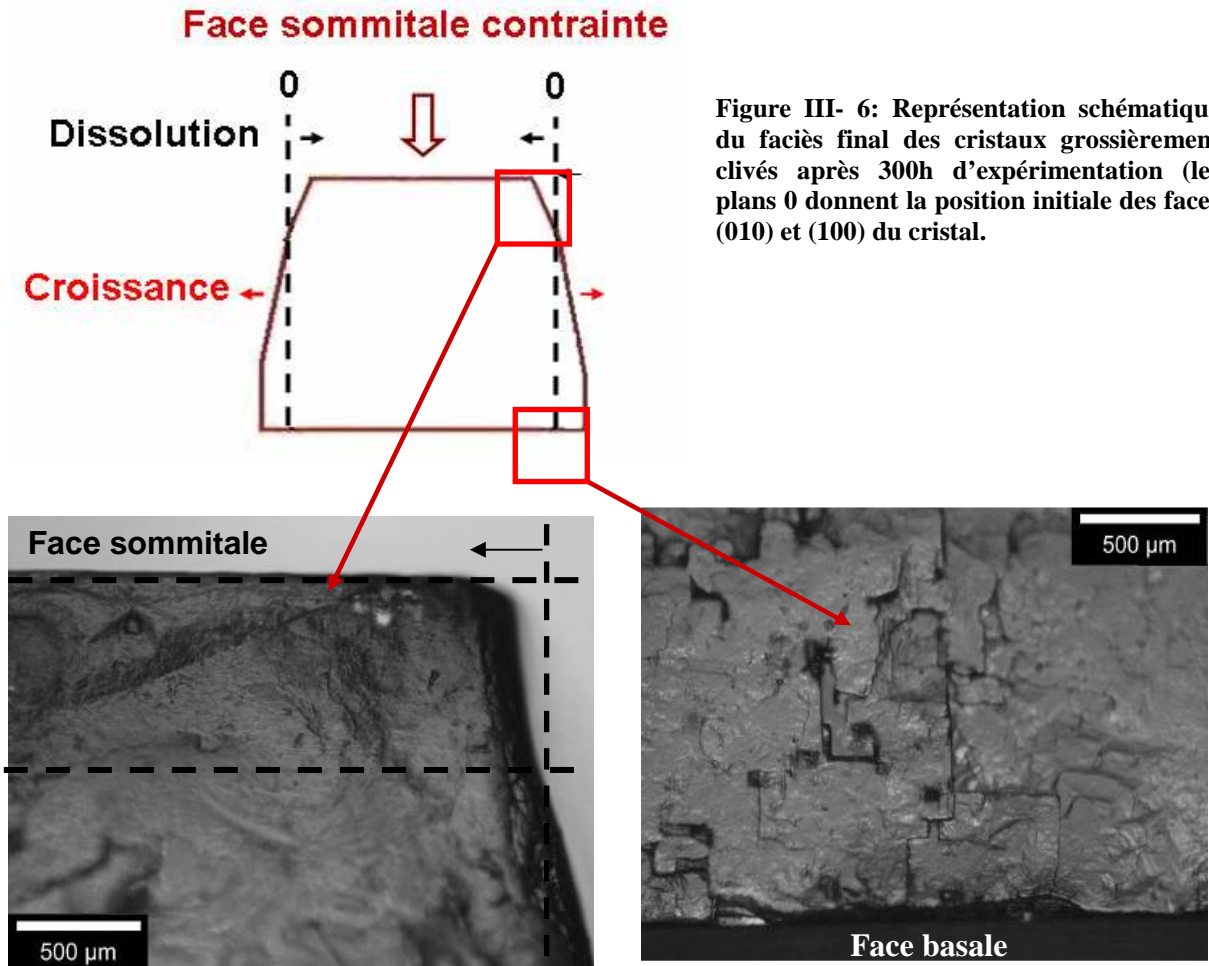


Figure III- 6: Représentation schématique du faciès final des cristaux grossièrement clivés après 300h d'expérimentation (les plans 0 donnent la position initiale des faces (010) et (100) du cristal.

Figure III- 7: Vue en microscopie photonique de la partie supérieure de la face latérale (010) du cristal CGC1.80% en lumière réfléchie.

Figure III- 8 : Vue en microscopie photonique de l'arête de la base de la face latérale (010) du cristal CGC1.80% en lumière réfléchie.

Les dimensions horizontales du cristal ont été mesurées avant et après expérience (Tableau III-2).

		Largeur avant expérience (mm)	Largeur après expérience (mm)	Variation mm
Sommet	[100]	$9,55 \pm 2.10^{-4}$	$9,49 \pm 2.10^{-4}$	$- 0,06 \pm 2.10^{-4}$
	[010]	$9,83 \pm 2.10^{-4}$	$9,76 \pm 2.10^{-4}$	$- 0,07 \pm 2.10^{-4}$
Base	[100]	$9,55 \pm 2.10^{-4}$	$10,27 \pm 2.10^{-4}$	$+ 0,72 \pm 2.10^{-4}$
	[010]	$9,83 \pm 2.10^{-4}$	$10,52 \pm 2.10^{-4}$	$+ 0,69 \pm 2.10^{-4}$

Tableau III- 2: Variations des largeurs du cristal CGC1.80% selon [100] et [010] après 300h (T= 20°C et HR= 80%) mesurées par imagerie.

Les valeurs mesurées sont cohérentes entre elles et montrent une diminution de largeur au sommet du cristal de  $-0,65 \pm 0,05\%$ . A la base, il y a une augmentation de largeur de  $+7,3 \pm 0,2\%$ .

En valeur absolue, l'augmentation de largeur à la base est 11 fois supérieure à la diminution de largeur au sommet du cristal (Tableau III-2).

La mesure des surfaces des faces par imagerie (cf chapitre II) montre une diminution de la surface de la face sommitale de 1,3% et une augmentation de la surface de la face basale de 16%.

Il y a donc une faible dissolution des faces latérales au sommet du cristal et une forte croissance de ces mêmes faces latérales à la base du cristal.

Le calcul de la vitesse de croissance en fonction de la hauteur du cristal a été fait à partir des mesures de la largeur des cristaux, faites par imagerie, tous les 2 millimètres. Il montre une augmentation exponentielle du sommet vers la base (Figure III-9) avec un infléchissement de la vitesse de croissance à 2 millimètres au dessus de la base du cristal qui a pour conséquence le faciès final de trapézoïde à base tronquée, observé.

Sachant que la vitesse de croissance du KCl (Haneveld, 1971) est proportionnelle à la sursaturation relative de la solution, on déduit qu'il y a un gradient de concentration  $\nabla$  positif au sein de la solution, du sommet vers la base du cristal (Figure III-9).

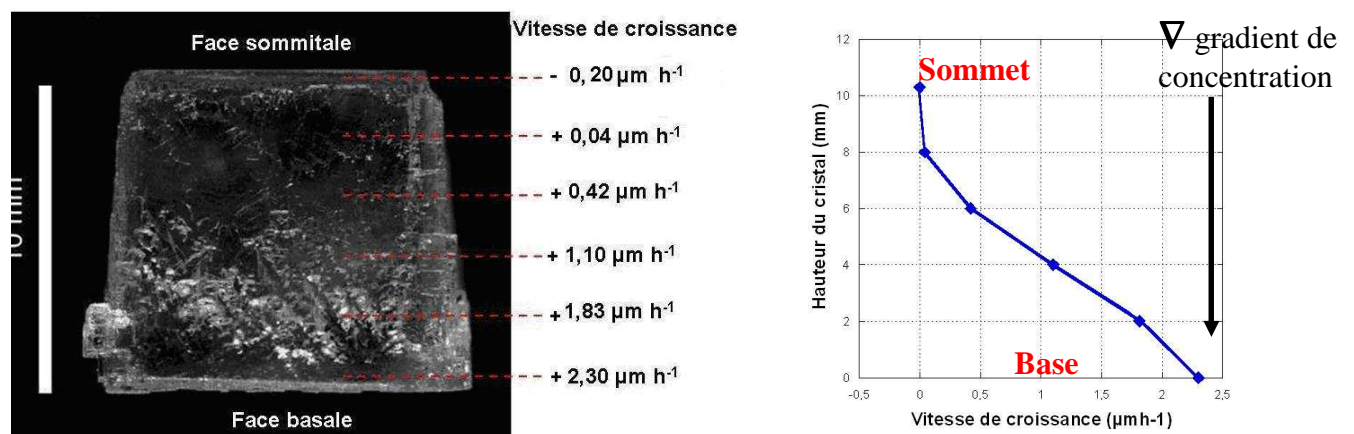


Figure III- 9: Variation de la vitesse de croissance du cristal selon [010] en fonction de la hauteur du cristal CGC1.80% après 300h d'expérimentation, mesures des variations de largeur réalisées par imagerie.

### III.1.3 Comportement du cristal dans la direction verticale [001]

#### III.1.3.1 Variation de la hauteur du cristal

La hauteur du cristal ( $\Delta z_c$ ) a diminué de  $(31 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm après expérience. Cette diminution est continue, comme le montre le suivi au cours du temps de la variation de hauteur du cristal (Figure III-10). Elle est non linéaire et peut être décomposée en deux parties.

Un premier segment correspond à une diminution rapide et non linéaire de la hauteur du cristal puis la diminution devient plus lente et presque linéaire. Ces deux tendances décrivent deux régimes de diminution de la hauteur du cristal.

*La durée de chaque régime a été déterminée par le point d'intersection des droites obtenues par régression linéaire et non par la dérivée seconde du fait d'une dispersion des valeurs trop importante.*

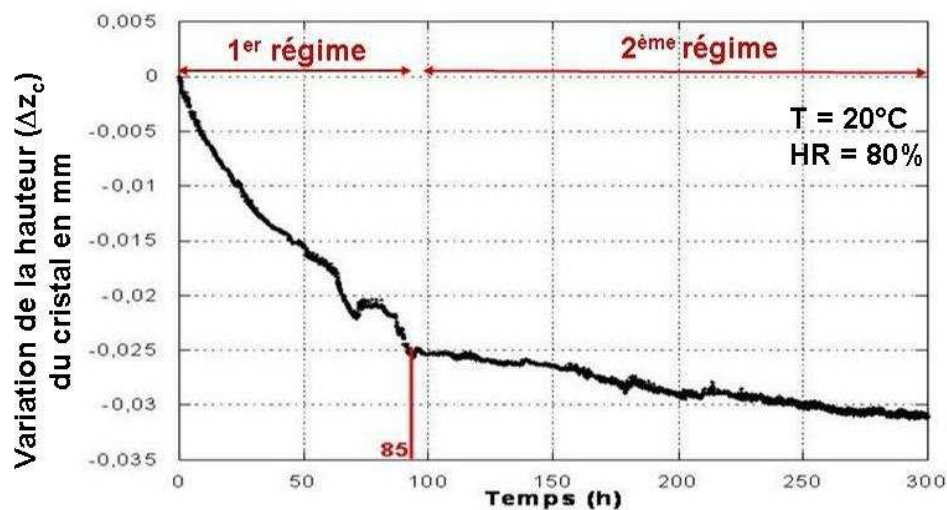
*Dans le premier régime, la vitesse globale de diminution de hauteur a été estimée en prenant la variation de hauteur dans ce régime divisée par la durée totale du premier régime.*

*Dans le second régime, la vitesse de diminution de la hauteur du cristal a été calculée à partir de la pente du second segment de la courbe obtenue par régression linéaire*

Dans le cas de CGC1.80% (Figure III-10),

- Les 85 premières heures correspondent au premier régime où la diminution de hauteur du cristal est de  $(21,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm. La vitesse de diminution est alors  $t$  de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mm h<sup>-1</sup>.
- Pendant le second régime, d'une durée moyenne de 215h, la diminution de hauteur du cristal est de  $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm. La vitesse de diminution est de  $3,2 \cdot 10^{-5}$  mm h<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,99$ ).

La vitesse globale de diminution de hauteur dans le premier régime est environ dix fois plus importante que dans le second régime.



**Figure III- 10: Hauteur du cristal CGC.1 80% mesurée *in situ* à l'aide d'un palpeur incrémental pendant les 300h d'expérimentation, corrigée du fluage et des variations dues à l'appareillage.**

Afin de déterminer les contributions respectives des faces sommitale et basale à la diminution de hauteur globale du cristal, des mesures permettant de différencier les variations dimensionnelles de chacune des faces ont été envisagées. Des essais ont été réalisés par différents moyens de marquage physiques et chimiques des faces du cristal.

#### *Le marquage chimique*

Le marquage ne devant pas perturber le mode de croissance du KCl, l'utilisation de colorant n'a pas été testée (Boistelle, 1985).

Nous avons donc testé un marquage chimique par surcroissance de chlorure de manganèse sur des cristaux de KCl suspendu. Ce composé a été choisi car il cristallise dans un arrangement atomique cubique et parce qu'il est visible en MEB en électrons rétrodiffusés. Après clivage, l'épaisseur de la surcroissance de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  au niveau des faces basale et sommitale, sur un cristal modèle, peut être calculée grâce à un logiciel de mesure.

L'expérience de croissance sous charge aurait été réalisée sur un cristal de KCl présentant une surcroissance de chlorure de manganèse. Par comparaison de l'épaisseur de la surcroissance au niveau de la face basal et sommitale avant et après expérience, la contribution de ces deux

faces dans le comportement global du cristal aurait pu être connue. Les défauts présents sur la surface des cristaux de KCl se sont avérés être des sites de nucléation privilégiés du  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui a formé ainsi, une multitude de microcristaux en surface et modifié la qualité cristalline du KCl. L'expérience n'a pas été concluante.

#### *Le marquage physique (platine et centre coloré)*

Nous avons ensuite essayé de marquer physiquement les cristaux de KCl par dépôt, au FIB<sup>†††</sup>, d'une bande de platine de 30  $\mu\text{m}$  de long sur les faces latérales à une distance connue du sommet ( $z_1$ ) et de la base ( $z_2$ ) du cristal comme explicité dans le schéma de la figure III-11. A cause de la trop grande dimension du cristal, le dépôt de platine n'a pas pu être visualisé en microscopie photonique sur le cristal, après expérience.

Un dernier test de marquage a été réalisé en créant des centres colorés sur les faces latérales du cristal. Un centre coloré F est formé lorsqu'une irradiation entraîne la création d'une lacune anionique. La charge négative manquante va être compensée par un électron piégé dans la lacune formant un centre coloré F qui apparaît violet pour le KCl (Figure III-11) (Hersh, 1966, Boettler & Compton, 1968). Les marquages ont été menés à l'aide d'un faisceau d'électrons, dans un microscope électronique à balayage sur les faces latérales du cristal à une distance ( $z_1$  et  $z_2$ ) connue du sommet et de la base du cristal. (Figure III-12). Les marques réalisées sur le cristal avant expérience ont disparu après expérience.

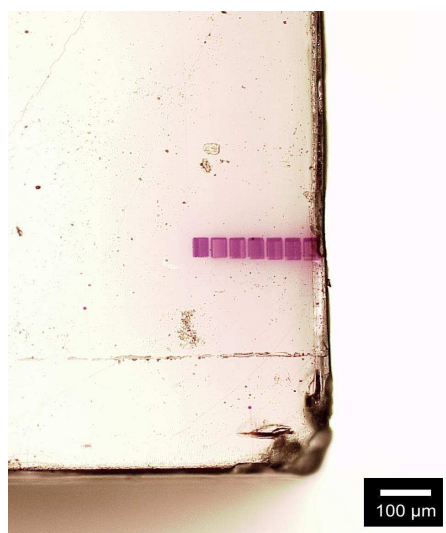


Figure III- 11 : Vue au microscope photonique de la marque faite sur la face latérale par faisceau d'électrons.

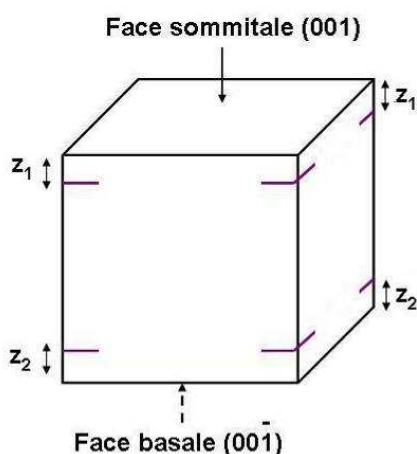


Figure III- 12: Schéma des zones marquées sur les faces latérales par faisceau d'électrons.

Tous les essais de marquage, qu'ils soient physiques ou chimiques n'ont pas abouti. Seules des observations de la face basale et sommitale du cristal ont donc été menées afin d'apporter des éléments de réponse sur la contribution des faces sommitale et basale dans la diminution de hauteur des cristaux.

#### III.1.3.2 Etat de surface de la face sommitale (001)

Avant expérience, de nombreuses marques dues au clivage (gradins, cassures d'angle et d'arête) des cristaux sont visibles en surface (Figure II-13a). Les gradins sont de taille

<sup>†††</sup> FIB : microscope à faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam)

macroscopiques, à bords vifs, de hauteur variable et d'une valeur maximale de  $0,053 \pm 0,001 \text{ mm}^{\text{§§§}}$ . La distance entre les gradins n'est pas régulière (figure III-14a).

Après expérience, la plupart des marques de clivage ont disparu. Les arêtes se sont émoussées et les angles se sont arrondis. Les défauts présents sur les angles et au niveau des arêtes du cristal se sont accentués. Seuls les gradins les plus hauts sont encore présents. Leurs bords sont arrondis, ils ont un aspect sinueux (figure III-14b) et leur hauteur maximale est de  $0,020 \pm 0,001 \text{ mm}$ .

L'évolution des marques de clivages est visible aussi bien au niveau du centre du cristal qu'au niveau des angles (figure III-14).

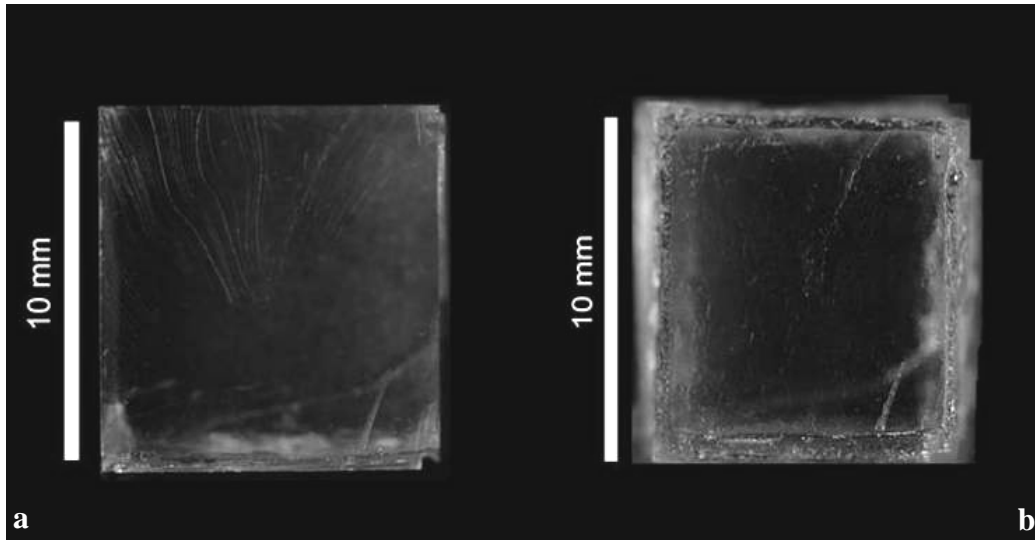


Figure III- 13: Macrophotographie de la face sommitale du cristal CGC1 contrainte, avant expérience (a) et après expérience (b) ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=80\%$  300h d'expérimentation).

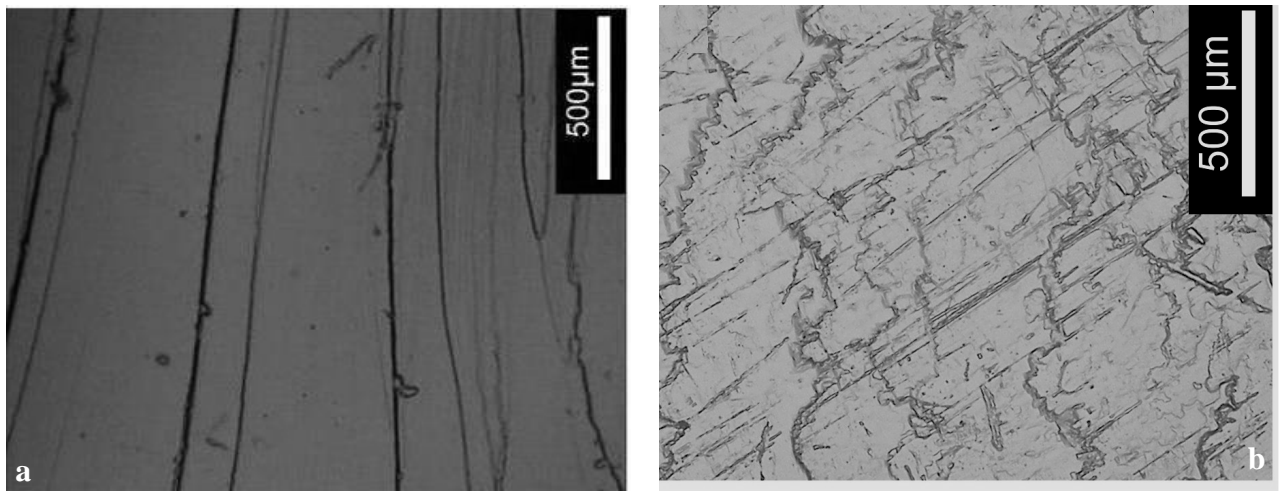


Figure III- 14: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie des gradins avant expérience (a) et après expérience (b) au centre de la face sommitale du cristal CGC1. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=80\%$  300h d'expérimentation). Les rayures visibles sur l'image b ont été faites lors de la manipulation du cristal après expérience.

Avant expérience, l'observation de l'état de surface des gradins (étude de la microrugosité) du cristal CGC1.80% a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique. Elle révèle une surface lisse traversée par des rainures rectilignes présentant des bords nets et sans direction

<sup>§§§</sup> Mesurée au comparateur cf chapitre II.



particulière (Figure III-15a). Les rainures forment des sillons ayant un profil en V, triangulaire et pointue.

Après expérience, la surface des gradins s'est modifiée : les rainures ont pratiquement disparu et ont laissé place à un relief plus important et arrondi (figure III-15b). Les sillons ainsi formés ont une largeur moyenne qui a augmenté (1,75 fois plus importante) alors que la profondeur moyenne n'a pratiquement pas changé (Tableau III-3). Leur bordure est devenue persillée. La rugosité quadratique moyenne (RMS) a augmenté et elle est 1,8 fois plus importante après expérience.

	Avant expérience	Après expérience
Profondeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$0,337 \pm 0,080$	$0,363 \pm 0,090$
Largeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$2,4 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,9$
RMS moyenne ( $\mu\text{m}$ )	$0,086 \pm 0,035$	$0,237 \pm 0,045$

Tableau III- 3 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC1.80%.

Par analogie avec observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution, les observations topologiques montrent que la face sommitale du cristal CGC1.80% s'est dissoute.

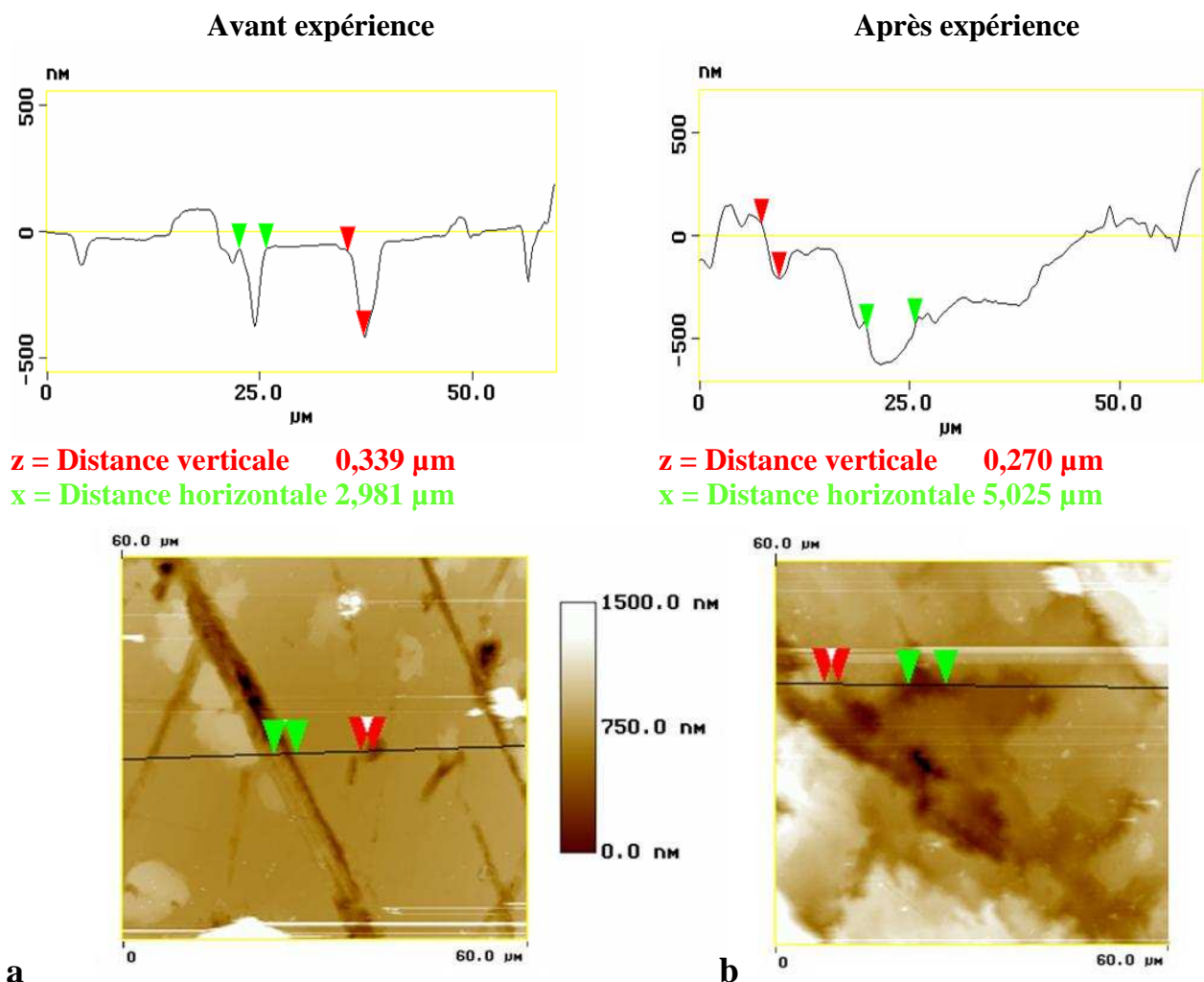


Figure III- 15 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1.

### III.1.3.3 Etat de surface de la face basale ( $00\bar{1}$ )

Après expérience, les stries présentes en surface ont disparu. Les angles de la face basale originelle se sont arrondis. Les bords des gradins, ont acquis un aspect sinueux à proximité des angles et des arêtes (Figures III-16 et III-17).

La croissance des faces latérales est visible au niveau des arêtes et des angles de la face basale originelle et est mesurable (les valeurs obtenues de  $351\mu\text{m}$  (soit environ  $702\mu\text{m}$  selon  $[010]$ ) et de  $361\mu\text{m}$  (soit  $720$  selon  $[100]$ ) correspondent aux augmentations de largeur du cristal selon  $[100]$  et  $[010]$  donnée dans le tableau III-2).

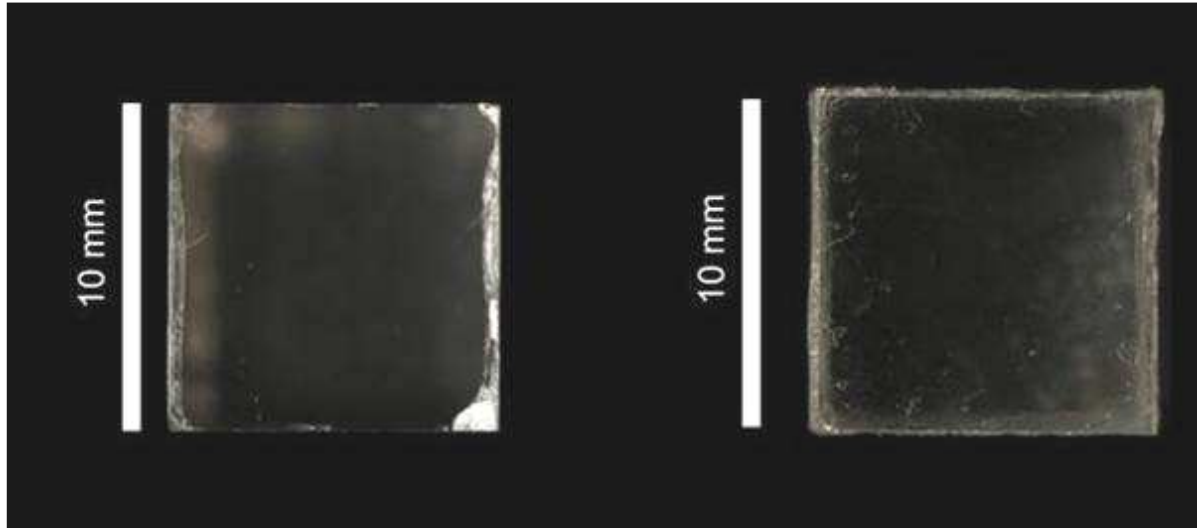


Figure III- 16 : Macrophotographie de la face basale contrainte du cristal CGC1 avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=80\%$ ).

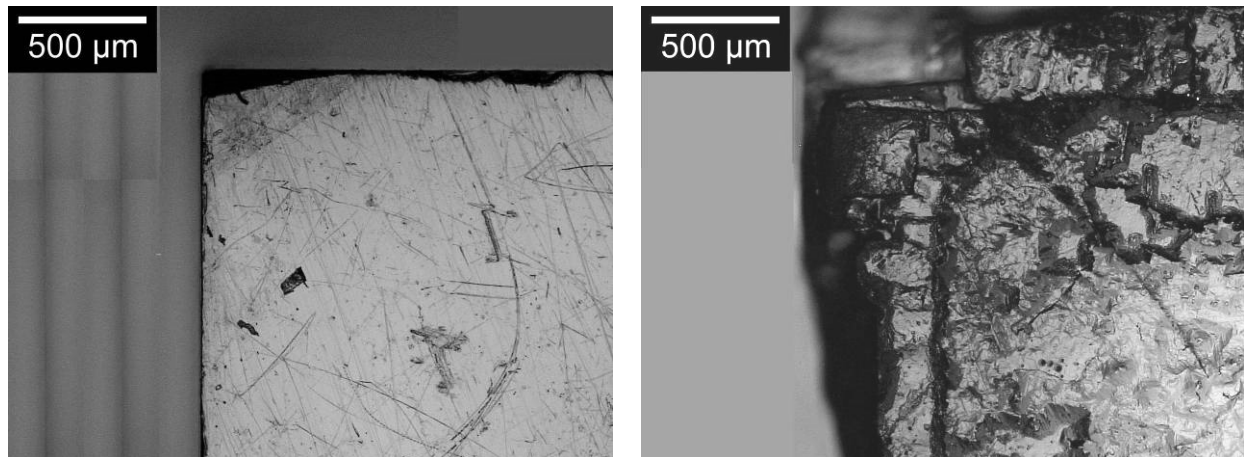


Figure III- 17: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face basale du cristal CGC1 avant expérience (à gauche) et après 300 h d'expérimentation (à droite) ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=80\%$ ).

La délimitation entre la face basale originelle et la surcroissance observée en microscopie électronique à balayage sur la zone représentée dans la figure III-18 est nette (Figure III-19a). La surcroissance (en rouge figure III-19b) se situe en retrait par rapport à la face basale originelle (en bleu III-19b). L'augmentation de la surface basale correspond donc à la somme de la face basale originelle et de la surcroissance des faces latérales située en retrait.

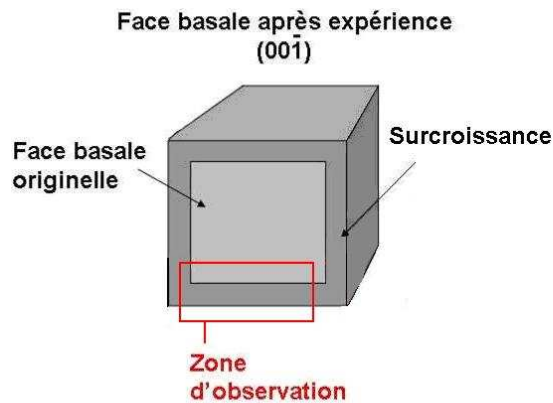


Figure III- 18 : Représentation schématique de la zone observée en microscopie électronique à balayage

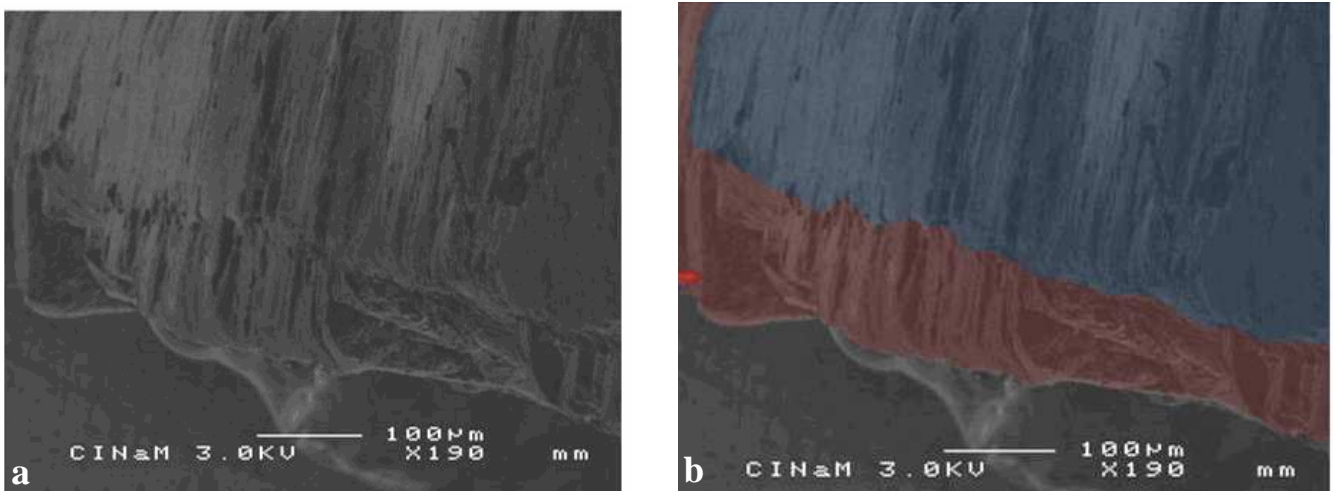


Figure III- 19 : Vue partielle de la face basale du cristal CGC1.80% en électrons secondaires après 300h d'expérimentation (a) et après traitement de cette image en fausse couleur (b) (bleu=face basale originelle, rouge = surcroissance)

L'observation de l'état de surface des gradins de la face basale (étude de la microrugosité en AFM) du cristal CGC1.80%, révélait avant expérience une surface lisse traversée par des rainures rectilignes à bord net (Figure III-20a). Les rainures forment des sillons ayant un profil en V de forme triangulaire et une extrémité pointue.

Après expérience, sur la surface beaucoup plus accidentée des gradins et des rainures sont encore visibles. Elles présentent des bords dentelés (figure III-20b). Les sillons ainsi formés ont une largeur moyenne qui a doublé et une profondeur moyenne qui est 2,3 fois plus importante (Tableau III-4). La rugosité quadratique (RMS) a doublé par rapport à la valeur initiale.



On remarque que l'augmentation de la profondeur des rainures est deux fois plus importante sur la face basale par rapport à la face sommitale et l'augmentation de leur largeur est quant à elle 25% supérieure.

	Avant expérience	Après expérience
Profondeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$0,337 \pm 0,080$	$0,768 \pm 0,300$
Largeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$2,4 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,9$
RMS moyenne ( $\mu\text{m}$ )	$0,086 \pm 0,035$	$0,272 \pm 0,042$

Tableau III- 4 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur, profondeur, RMS) effectuées en AFM sur la face basale des cristaux grossièrement clivés.

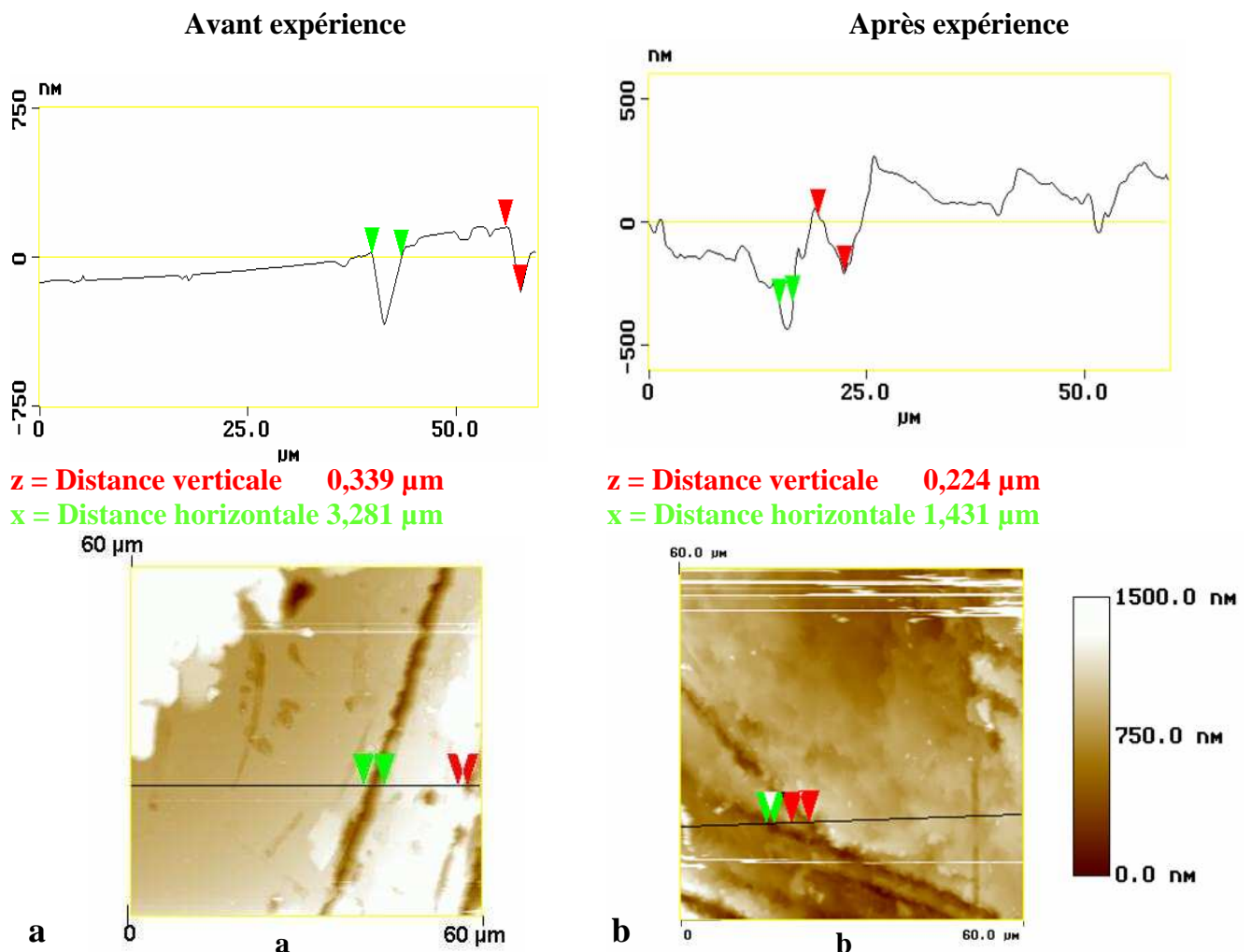


Figure III- 20 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et les profils de microrugosité en haut avant expérience ( à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1.

Par analogie aux mesures et aux observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution, la face basale initiale du cristal CGC1.80% a subi une dissolution alors que la base du cristal était en condition de croissance.

### III.1.3.4 Bilan

La surface de la face sommitale initiale a diminué alors que celle de la face basale a augmenté. Les deux faces présentent des figures de dissolution au niveau de la macrorugosité de surface (gradins) après expérience.

A l'échelle de la microrugosité (surface des gradins), avant expérience, la largeur moyenne, la profondeur moyenne des sillons et la rugosité quadratique RMS moyenne sont identiques. La variation de ces paramètres montre dans chaque cas une augmentation après expérience. Cette augmentation est, par analogie avec les résultats obtenus dans les expériences de dissolution (cf chapitre II), caractéristique de la dissolution.

L'augmentation est de la profondeur moyenne, de la largeur moyenne et de la rugosité quadratique moyenne (RMS) est plus importante au niveau de la face basale (Tableau III-5). Il semblerait que cette dernière se soit plus dissoute que la face sommitale.

	Face sommitale	Face basale
Variation de la profondeur moyenne (%)	+ 7,7	+ 127
Variation de la largeur moyenne (%)	+ 75	+ 100
Variation de la RMS moyenne (%)	+ 175	+ 216

**Tableau III- 5 : Caractéristiques des variations de la profondeur et de la largeur des sillons et de la rugosité quadratique de la surface des faces sommitale et basale du cristal CGC1.80% après 300h d'expérimentation à T = 20°C et HR = 80%.**

### III.1.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux grossièrement clivés.

Tous les cristaux grossièrement clivés montrent une diminution de hauteur ( $\Delta z_c$ ) après 300 heures d'expérimentation (Figure III-21), mais les valeurs varient selon les échantillons (Tableau III-6).

Le suivi au cours du temps montre que la diminution se fait selon deux régimes. La hauteur ( $\Delta z_c$ ) diminue principalement lors de la dissolution dans le premier régime, où la vitesse de diminution est la plus rapide (Tableau III-6).

La durée du premier régime ainsi que la vitesse varient selon les échantillons.

Dans ce régime, les courbes des cristaux CGC1, CGC3, CGC4 et CGC5 présentent le même comportement alors que celui des cristaux CGC2, CGC6 et CGC7 diffère. La vitesse de dissolution de ces trois derniers est environ 7 fois plus importante que celle des 4 premiers.

La vitesse de dissolution dans ce régime semble être corrélée avec la hauteur maximale de la macrorugosité de surface (gradins) des faces contraintes (Figure III-22), hormis pour le cristal CGC2 dont la hauteur de la macrorugosité est comparable à celle des autres cristaux alors que la vitesse de dissolution est importante.

Cette variation pourrait être due à l'état macroscopique de surface (hauteur et nombre de gradins) des cristaux qui est le seul paramètre susceptible de varier dans le système expérimental (Tableau III-7). En effet, si la surface d'appui entre la surface du cristal et la plaque de verre est différente (en fonction du nombre et de la largeur, de gradins), alors la contrainte appliquée est différente, ainsi que la vitesse de dissolution.

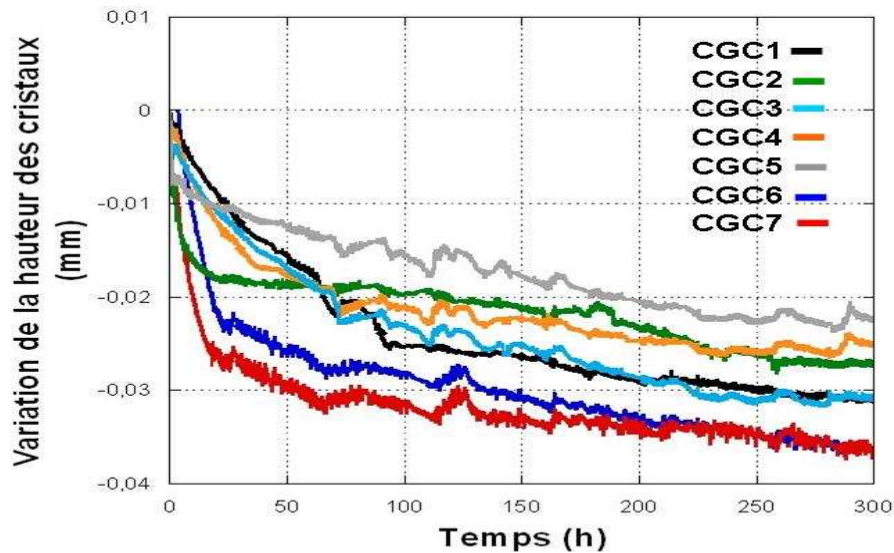


Figure III- 21: Variations corrigées de la hauteur des cristaux grossièrement clivés obtenues *in-situ* à l'aide d'un palpeur incrémental pendant 300h (T= 20°C HR= 80%).

	Diminution de hauteur ( $\Delta z_c$ ) après 300h ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Premier régime			Second régime	
		Durée (h)	Variation de la hauteur du cristal ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Vitesse globale de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )	Variation de la hauteur du cristal ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Vitesse de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )
<b>CGC1.80</b>	$-31,0 \pm 0,4$ (0,30%)	85	$-21,6 \pm 0,4$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$-5,9 \pm 0,4$	$3,2 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,99$
<b>CGC2.80</b>	$-27,2 \pm 0,4$ (0,27%)	10	$-16,5 \pm 0,4$	$16,5 \cdot 10^{-4}$	$-10,7 \pm 0,4$	$3,8 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,98$
<b>CGC3.80</b>	$-24,9 \pm 0,4$ (0,25%)	42	$-17,0 \pm 0,4$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$-7,9 \pm 0,4$	$3,3 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,86$
<b>CGC4.80</b>	$-30,6 \pm 0,4$ (0,30%)	75	$-21,7 \pm 0,4$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$-8,9 \pm 0,4$	$4,5 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,92$
<b>CGC5.80</b>	$-23,0 \pm 0,4$ (0,21%)	75	$-15,1 \pm 0,4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$-8,0 \pm 0,4$	$4,1 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,91$
<b>CGC6.80</b>	$-36,4 \pm 0,4$ (0,36%)	20	$-21,2 \pm 0,4$	$10,5 \cdot 10^{-4}$	$-15,1 \pm 0,4$	$4,4 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,98$
<b>CGC7.80</b>	$-36,0 \pm 0,4$ (0,35%)	25	$-26,6 \pm 0,4$	$10,6 \cdot 10^{-4}$	$-9,4 \pm 0,4$	$3,5 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,98$

Tableau III- 6: Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux grossièrement clivés (T=20°C HR=80%).

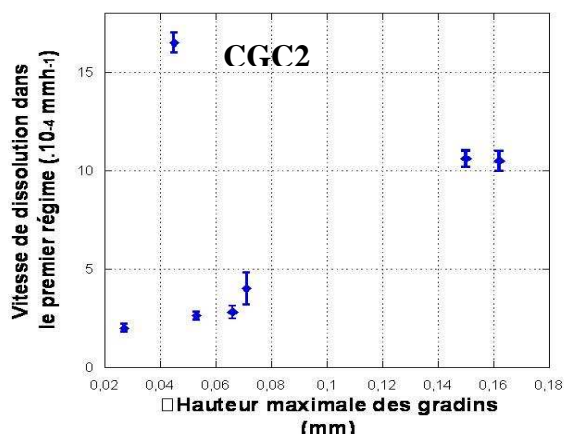


Figure III- 22 : Vitesse de dissolution des cristaux grossièrement clivés dans le premier régime en fonction de la hauteur maximale de la macrorugosité de surface (gradins).

Cristal	hauteur maximale des gradins avant expérience (mm)	Variation de la hauteur maximale des gradins (%)
CGC1.80	$(53 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 56,6
CGC2.80	$(45 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 33,0
CGC3.80	$(71 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 39,4
CGC4.80	$(66 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 43,0
CGC5.80	$(27 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 44,0
CGC6.80	$(162 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 21,0
CGC7.80	$(150 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	- 21,0

Tableau III- 7: Variation de la hauteur maximale des gradins des cristaux grossièrement clivés (T=20°C HR=80%).

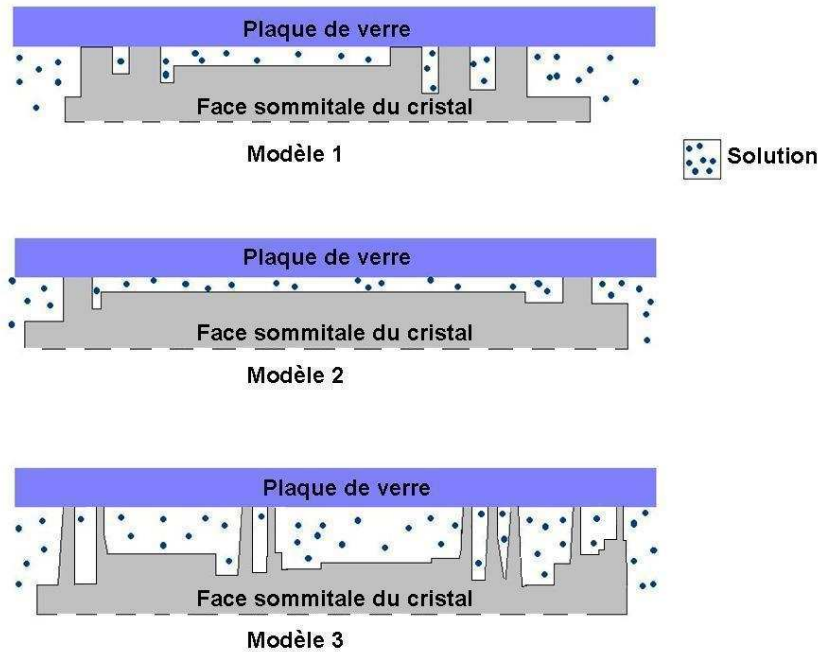
En raisonnant ainsi, la vitesse de dissolution dépend de la hauteur de la macrorugosité mais aussi de la surface de contact réelle entre la charge et les faces contraintes du cristal qui n'est pas connue\*\*\*\*.

Nous pouvons supposer, qu'au départ de l'expérience, la surface de contact est plus importante entre la charge et les faces contraintes des cristaux CGC1, CGC3, CGC4 et CGC5 dont les vitesses de dissolution sont les plus faibles (Cas de la face sommitale Modèle 1 figure III-23).

La surface de contact entre les faces contraintes du cristal CGC2 est, au départ, petite et augmente rapidement par dissolution de la macrorugosité. Ceci provoque la diminution rapide de la vitesse de dissolution (cas de la face sommitale Modèle 2 figure III-23).

La surface de contact entre la charge et les faces contraintes des cristaux CGC6 et CGC7 est, au départ, petite et similaire à celle entre la charge et les faces du cristal CGC2. Elle augmente plus lentement à cause de la hauteur plus importante de la macrorugosité (cas de la face sommitale Modèle 3 figure III-23).

\*\*\*\* La surface de contact réelle dépend de la macrorugosité de surface qui est différente pour chaque cristal et n'a pas pu être mesurée.



**Figure III- 23 : Représentation schématique de l'interface entre la charge et la face contrainte des cristaux CGC1, CGC3, CGC4, CGC5 (Modèle 1), entre la face contrainte du cristal CGC2 (Modèle 2) et entre la face contrainte des cristaux CGC6 et CGC7 (Modèle 3) au début de l'expérience (Cas de la face sommitale).**

La diminution de hauteur des cristaux au cours du temps est courbe et ainsi la transition du premier au second régime n'est pas nette. Au vu des vitesses de dissolution dans le second régime, il semblerait que la hauteur de la macrorugosité ainsi que la surface de contact réelle entre la charge et les faces contraintes soient encore des facteurs influençant la vitesse de dissolution dans ce second régime.

Il est difficile et délicat de quantifier la réelle différence d'état de surface des cristaux ainsi que de trouver un paramètre de rugosité pertinent permettant de les comparer entre eux.

Aussi, afin de vérifier l'hypothèse du rôle de l'état de surface des faces contraintes sur la vitesse de dissolution, des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions en essayant de maîtriser les paramètres de macrorugosité. Nous avons utilisé, pour cela, des cristaux polis et d'autres parfaitement clivés. Le comportement de ces deux types de cristaux contraints par une charge et la contribution des paramètres de macrorugosité constituent les paragraphes suivants.

### III.2 Rôle de l'état de surface

Pour évaluer le rôle de l'état de surface, les expériences de croissance sous contrainte ont été réalisées sur trois cristaux polis (CP1, CP2, CP3) et trois cristaux parfaitement clivés (CPC1, CPC2, CPC3) dans les mêmes conditions que dans le cas des cristaux grossièrement clivés.

#### III.2.1 Variation du poids des cristaux

Le poids de tous les cristaux a augmenté (Tableau III-8), confirmant les conditions de croissance dans lesquelles ont été menées les expériences. Le bilan massique diffère légèrement suivant les cristaux mais il est corrélé à la sursaturation relative finale. Plus la sursaturation est importante plus le bilan massique augmente.

Il est à noter que le cristal CPC3 a quasiment doublé de poids alors que la sursaturation est à peine plus importante que les autres.

Cristal 80%HR	Poids initial pesé (g)	Bilan massique (g)	Concentration finale mesurée (gL <sup>-1</sup> )*	Sursaturation relative finale $\sigma$ (.10 <sup>-4</sup> )
CP1	$1,797 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.295 \pm 1.10^{-5}$	$340,24 \pm 0,01$	7,0
CP2	$1,780 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.272 \pm 1.10^{-5}$	$340,22 \pm 0,01$	6,5
CP3	$1,913 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.344 \pm 1.10^{-5}$	$340,28 \pm 0,01$	8,2
CPC1	$2,059 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.322 \pm 1.10^{-5}$	$340,22 \pm 0,01$	6,5
CPC2	$2,275 \pm 1.10^{-5}$	$+ 0.373 \pm 1.10^{-5}$	$340,26 \pm 0,01$	7,6
CPC3	$2,154 \pm 1.10^{-5}$	$+ 2.125 \pm 1.10^{-5}$	$340,32 \pm 0,01$	9,2

Tableau III- 8: Variation du poids des cristaux polis et parfaitement clivés sous charge au bout de 300h d'expérimentation et de la sursaturation ( $\sigma$ ) de la solution à T = 20°C et HR= 80%.

#### III.2.2 Comportement du cristal dans les directions [100] et [010] non contraintes

Les cristaux polis et les cristaux parfaitement clivés montrent respectivement un comportement similaire dans les directions [100] et [010]. Un cristal de chaque type (CP3 et CPC1) a ainsi été choisi pour présenter les mesures et les observations réalisées.

Les mesures révèlent dans les deux cas une diminution de largeur au sommet et une augmentation à leur base. En valeur absolue, la variation de largeur est 10 fois plus importante à la base qu'au sommet pour les cristaux parfaitement clivés. En revanche cette variation est quasiment identique dans le cas des cristaux polis.

A la base, l'augmentation de la largeur des deux types de cristaux est quasiment similaire ( $16,5 \pm 0,65\%$ , légèrement supérieure pour le cristal CP3 où la sursaturation est légèrement plus grande) (Tableau III-9).

Au sommet, la diminution de largeur de CP3 est 11,6 plus grande que celle de CPC1 (Tableau III-9).

		Largeur avant expérience selon [100] (mm)	Largeur après expérience selon [100] (mm)	Variation (mm)
<b>CP3</b>	Sommet	$9,950 \pm 3.10^{-4}$	$8,660 \pm 2.10^{-4}$	- 1.29
	Base	$9,950 \pm 3.10^{-4}$	$11,630 \pm 4.10^{-4}$	+ 1.68
<b>CPC1</b>	Sommet	$10,360 \pm 2.10^{-4}$	$10,196 \pm 2.10^{-4}$	- 0.164
	Base	$10,360 \pm 2.10^{-4}$	$11,970 \pm 2.10^{-4}$	+ 1.61

Tableau III- 9: Variations des largeurs des cristaux CP3 et CPC1 selon [100] après 300h d'expérimentation à T= 20°C et HR = 80%.

Le cristal CP3 présente après expérience un faciès en bouteille (Figure III-24). Le sommet de la face largeur a considérablement diminué alors que la largeur à la base du cristal a augmenté. La surface de la face sommitale a diminué de 26% et la surface de la face basale a augmenté de 38%.

Au sommet du cristal, les arêtes sont courbes et les angles sont arrondis. A la base du cristal la présence de profonds gradins de forme carrée est caractéristique de la croissance de cette partie.

La forme en bouteille pourrait être due au faciès initial du cristal. Les faces de polissage n'ont pas respecté la cristallographie du cristal. Le cristal semble avoir subi une torsion autour de l'axe de tirage (cf Annexe II) lors de la fabrication, augmentant ainsi la solubilité de la partie haute du cristal. Elles se sont ainsi rapidement dissoutes.

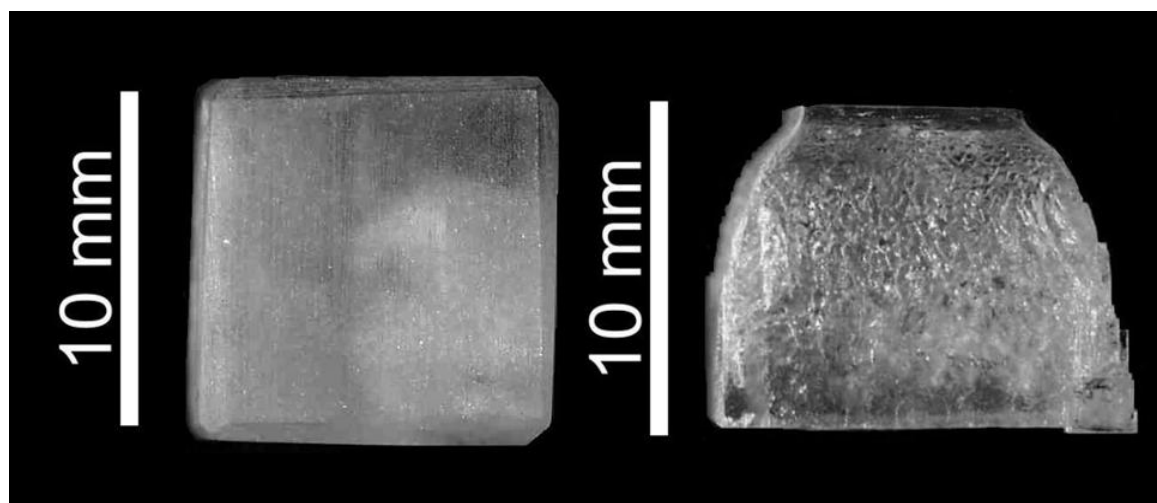


Figure III- 24 : Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal CP3 avant expérience (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation (T = 20°C, HR =80%).

Le cristal CPC1 initialement cubique a acquis, en cours d'expérience, un faciès de trapèze à base tronquée peu marqué (Figure III-25). La largeur de la base du cristal a augmenté alors qu'elle a légèrement diminué au sommet du cristal. La surface de la face sommitale a diminué de 14% et celle de la face basale a augmenté de 31%.

Au sommet, des formes de morphologie courbe sont présentes, les angles sont arrondis et les arêtes sont émoussées. A la base, des gradins profonds de forme carrée sont présents.



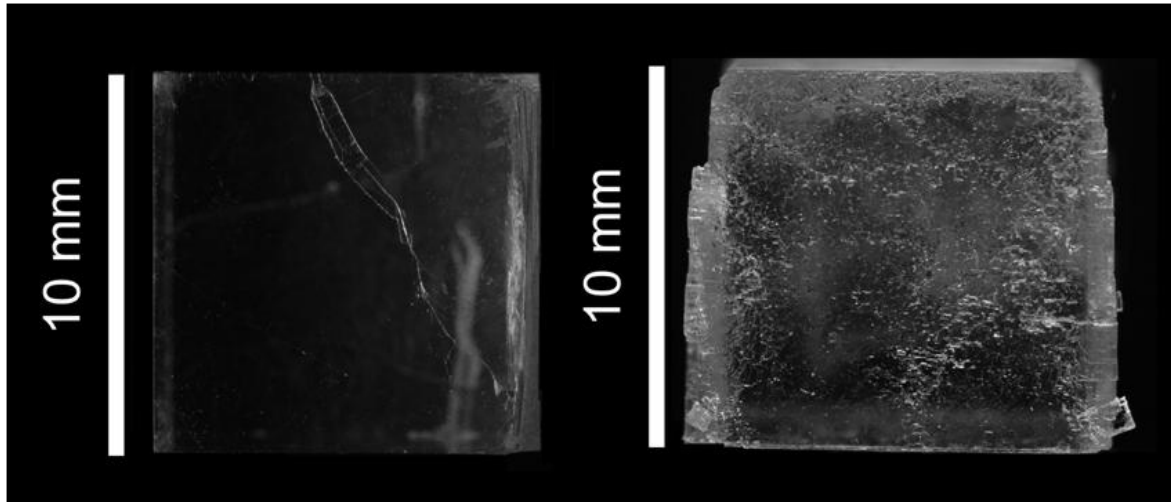


Figure III- 25 : Macrophotographie de la face latérale du cristal CPC1 avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation (T = 20°C, HR =80%).

D'après les mesures de la variation de largeur et les observations réalisées, sur les cristaux polis et sur les cristaux parfaitement clivés, il y a eu dissolution dans la partie haute des cristaux et croissance dans la partie basse. On peut ainsi postuler qu'il y a un gradient de concentration positif au sein de la solution, non agitée, du sommet vers la base du cristal.

De façon globale le comportement des cristaux polis et parfaitement clivés selon les directions [100] et [010] est similaire à celui des cristaux grossièrement clivés dans ces mêmes directions.

### III.2.3 Comportement des cristaux dans la direction [001]

#### III.2.3.1 Variation de la hauteur des cristaux

La hauteur du cristal CP3 a diminué de  $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm (soit une diminution relative de 0,050%). La diminution de hauteur de CPC1 est de  $(9,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm (soit une diminution relative de 0,095%). La diminution est donc environ 1,8 fois plus importante pour le cristal parfaitement clivé par rapport au cristal poli.

Le suivi au cours du temps montre une diminution continue de la variation de hauteur des cristaux qui est différente selon le type de cristal (Figure III-26).

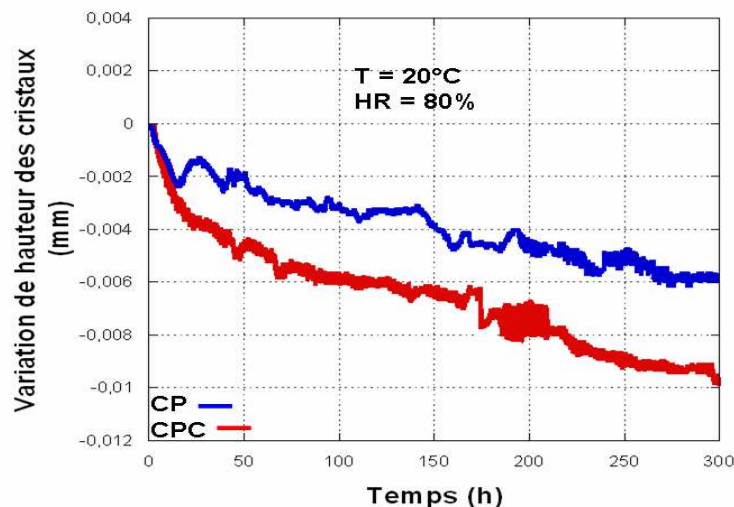


Figure III- 26: Variations de la hauteur du cristal CP3 et du cristal CPC1 mesurées *in situ* (T=20°C et HR= 80%) pendant la durée expérimentale, corrigée des variations dues au fluage et à l'appareillage.



La variation de la hauteur des cristaux parfaitement clivés suit deux régimes de dissolution. La diminution de hauteur dans le premier régime est 1,6 fois plus grande dans le premier régime. La vitesse de dissolution dans le premier régime est environ 10 fois plus importante que celle du second régime (Tableau III-10).

Dans le cas du cristal poli, la variation de hauteur en fonction du temps suit un seul régime dont la vitesse est très proche de celle déterminée dans le second régime du cristal parfaitement clivé. Les cristaux polis ne présentent donc pas de premier régime de dissolution (Tableau III-10).

	Premier régime		Second régime	
	Variation de hauteur du cristal ( $\Delta z_c$ ) ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Vitesse globale de la diminution de hauteur du cristal ( $\text{mmh}^{-1}$ )	Variation de hauteur du cristal ( $\Delta z_c$ ) ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Vitesse globale de la diminution de hauteur du cristal ( $\text{mmh}^{-1}$ )
CPC1	$-3,7 \pm 0,4$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$-5,9 \pm 0,4$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,96$
CP3	-	-	$-5,9 \pm 0,4$	$(1,54 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,94$

**Tableau III- 10 : Caractéristique des régimes de dissolution des cristaux CP3 et CPC1 ( $T=20^\circ\text{C}$  HR= 80%, 300h d'expérimentation).**

On note que la diminution de hauteur du cristal grossièrement clivé CGC1.80% étudié dans le paragraphe précédent est de  $(31,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm soit une diminution relative de 0,3%. La diminution de hauteur du cristal grossièrement clivé est donc 3,2 fois plus grande que celle du cristal parfaitement clivé et 5,3 fois plus grande que celle du cristal poli.

Dans le second régime, la vitesse de diminution du cristal grossièrement clivé CGC1.80% ( $3,2 \cdot 10^{-5} \text{mmh}^{-1}$ ) est environ 2 fois plus importante que la vitesse de dissolution du cristal parfaitement clivé et environ 2,5 fois plus grande que la vitesse de diminution du cristal poli. L'état de surface des cristaux semble donc influencer la vitesse de dissolution.

### III.2.3.2 Etat de surface de la face sommitale (001)

#### A. Variation de l'état de surface macroscopique

##### Cristal poli

Avant expérience, des rainures rectilignes et orientées suivant une direction unique sont visibles sur la totalité de la surface. Les arêtes sont vives et les angles droits, mais le cristal (Figure III-27a) a subi une torsion autour de l'axe de tirage, les faces de polissage n'ont pas respecté la cristallographie.

Les rainures les plus profondes sont encore visibles sur le bord et le centre de la face. Elles ont un aspect sinueux et dentelé. Des traces circulaires sont apparues sur la toute la surface. La torsion du cristal n'est plus visible après expérience (Figure III-27b).

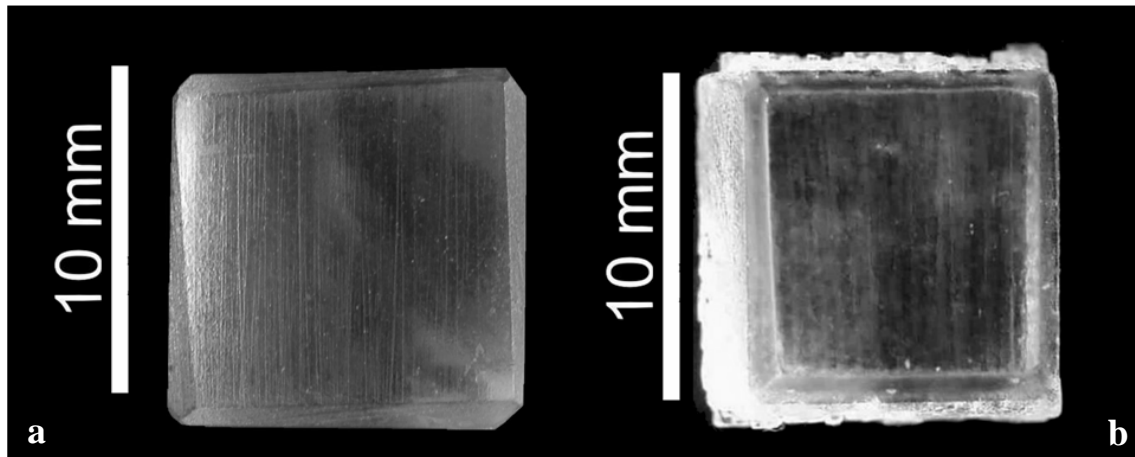


Figure III- 27 : Macrophotographie de la face sommitale du cristal CP3.80% avant expérience (a) et après (b) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 80\%$ ).

### Cristal parfaitement clivé

Avant expérience, la face sommitale du cristal CPC1 présente peu de défauts apparents (présence de cassure au niveau des angles) (Figure III-28a).

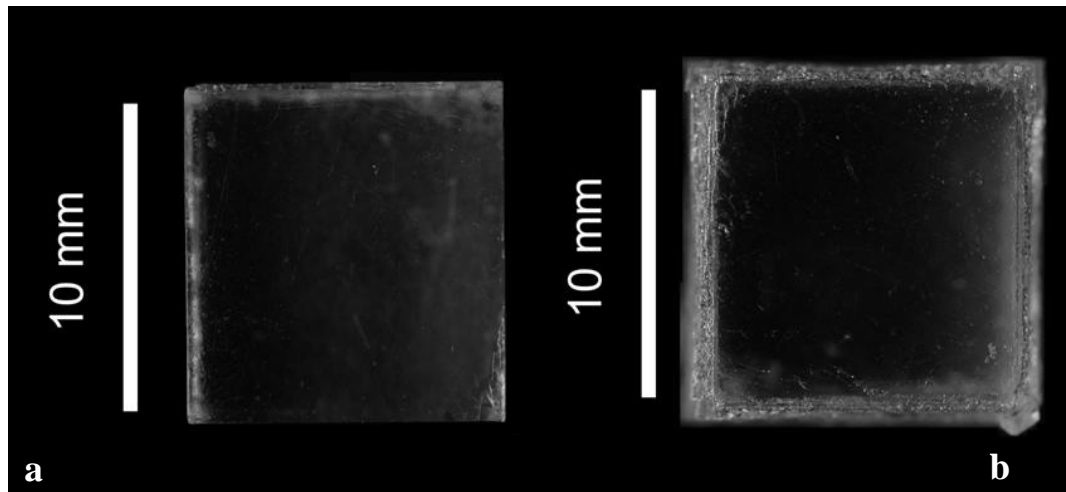


Figure III- 28 : Macrophotographie de la face sommitale du cristal CPC2.80% avant (à gauche) et après (à droite) expérience

Après expérience, les arêtes se sont émoussées et les angles se sont arrondis (figures III-28 b). Des traces circulaires en relief sont apparues sur le bord de la face. Elles pourraient avoir été formées par la solution sursaturée restée sur la face sommitale lors de la sortie du cristal. La solution de KCl étant insoluble dans le toluène, le KCl aurait cristallisé dans la gouttelette formant ces traces circulaires.

### B. Variation de l'état de surface : microrugosité

#### Cristal poli

L'étude de la microrugosité par AFM, montre que la surface, avant expérience est aussi striée de microrainures rectilignes (figure III-29a). Les plus fines sont orientées dans le même sens et coupées par quelques microrainures plus larges. Les sillons formés par ces microrainures ont un profil en V, triangulaires et ont une extrémité pointue. Après expérience, seuls les sillons les plus profonds sont encore visibles mais présentent un profil en U avec une extrémité arrondie (Figure III-29b).

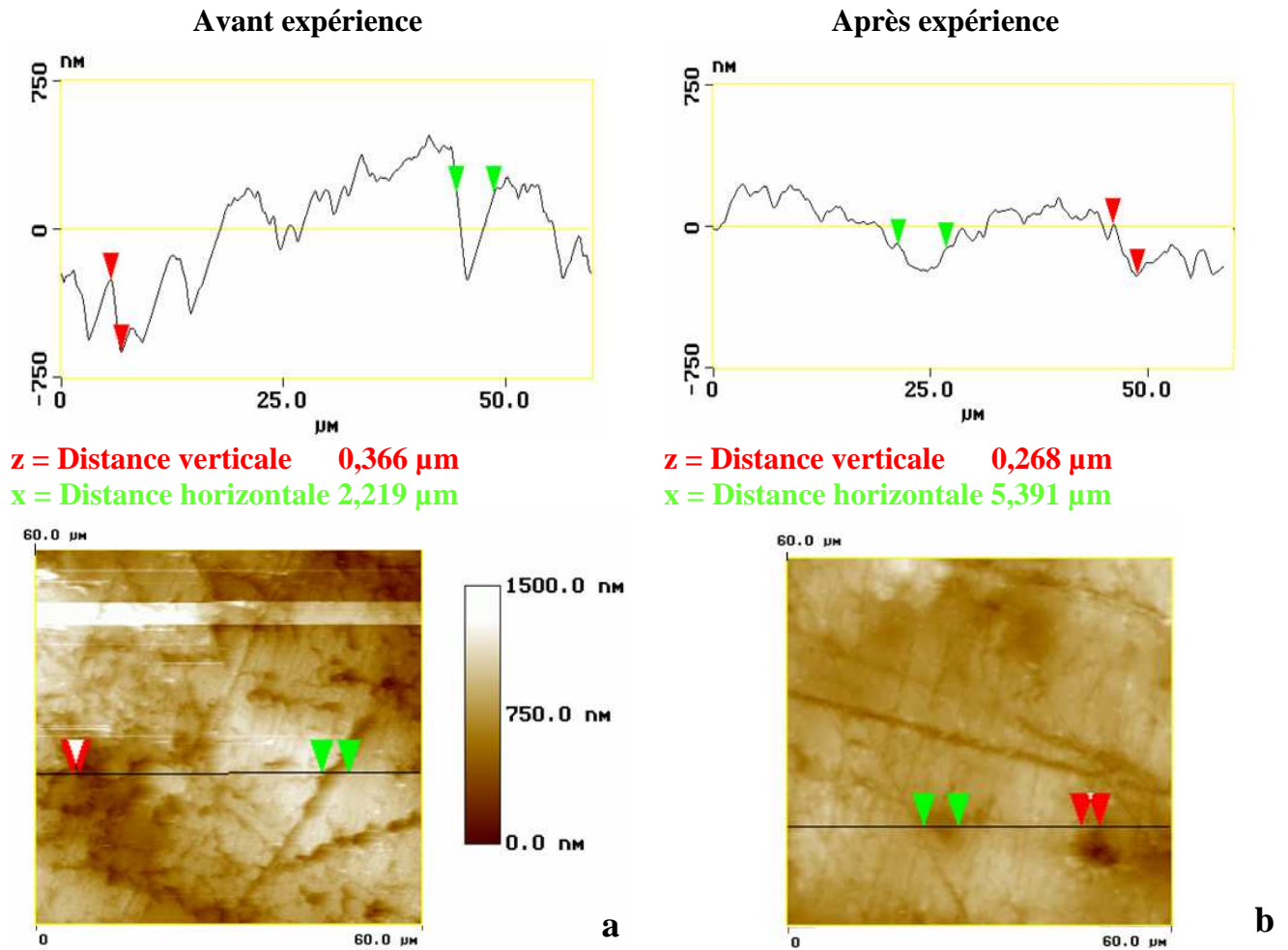


Figure III- 29 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CP3.

### Cristaux parfaitement clivé

L'état de surface des gradins (microrugosité) observé sur le cristal CPC1 révèle, avant expérience, la présence de sillons rectilignes avec des bords réguliers et une forme légèrement arrondie. Ces sillons traversent la surface lisse du cristal (figure III-30).

Après expérience, quelques sillons sont encore présents. Les profils montrent qu'ils se sont élargis et qu'ils ont une extrémité pointue.

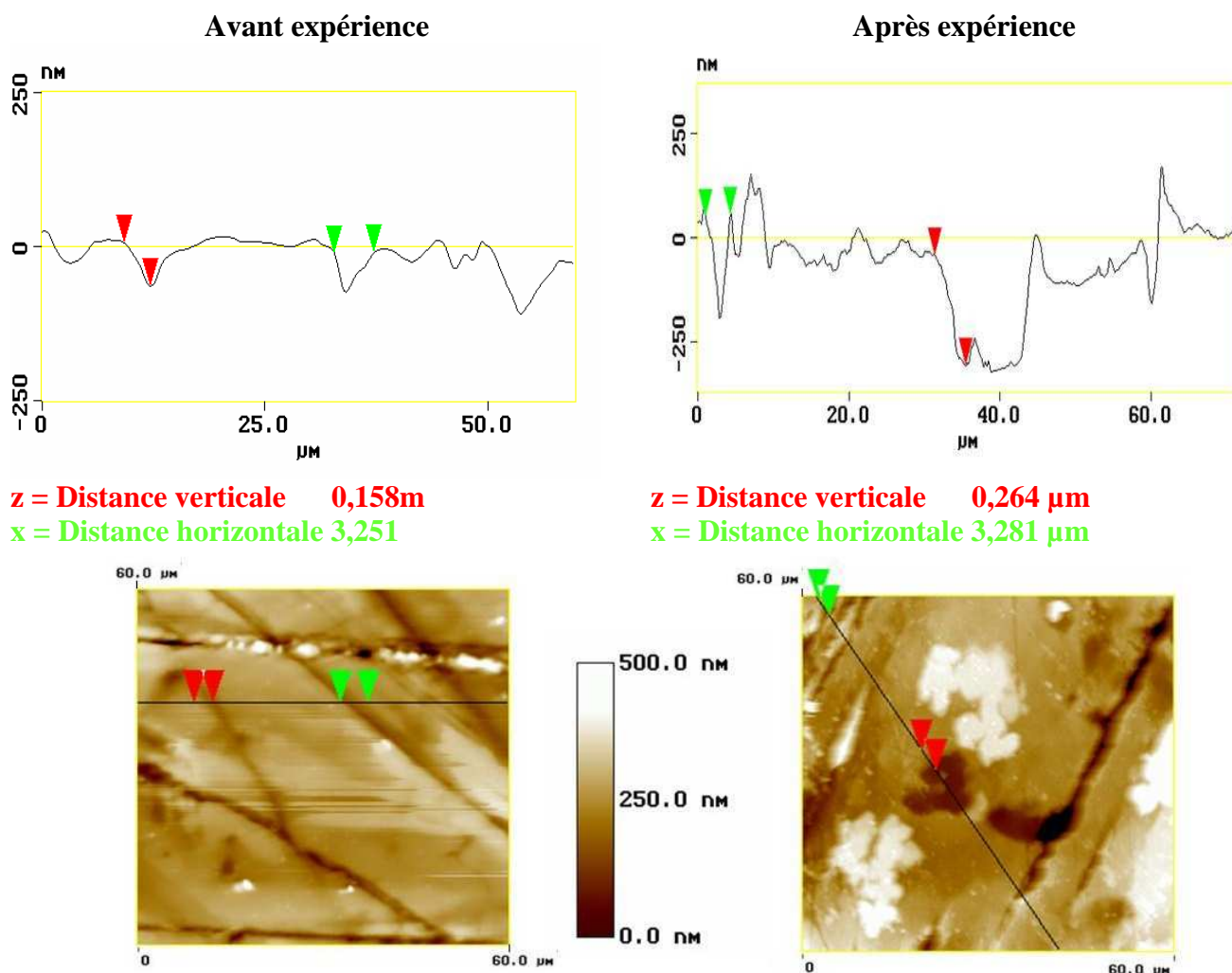


Figure III- 30 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (bas Gauche) et après (bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CPC1.

La profondeur moyenne des sillons des cristaux polis est restée quasiment identique alors qu'elle a augmenté de  $56 \pm 15\%$  au niveau de la face sommitale des cristaux parfaitement clivés (Tableau III-11).

La largeur moyenne des sillons a augmenté au niveau de la face sommitale des cristaux polis et parfaitement clivés, cette augmentation est légèrement supérieure pour les cristaux polis.

La variation de la rugosité quadratique (RMS) est identique au niveau de la face sommitale des deux types de cristaux.

	Face sommitale CP3	Face sommitale CPC1
Variation de la profondeur moyenne (%)	$+ 17 \pm 15$	$+ 56 \pm 15$
Variation de la largeur moyenne (%)	$+ 66 \pm 25$	$+ 35 \pm 18$
Variation de la RMS moyenne (%)	$+ 67 \pm 18$	$+ 64 \pm 24$

Tableau III- 11 : Variation de la profondeur moyenne et de la largeur moyenne des sillons et de la RMS de la face sommitale des cristaux CP3 et CPC1 après 300h d'expérimentation à  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $\text{HR} = 80\%$ .

Au vu des observations et des mesures, il semblerait que les faces sommitales des cristaux CP3 et CPC1 se soient toutes les deux dissoutes et dans des proportions équivalentes.

### III.2.3.3 Etat de surface de la face basale ( $\bar{1}00$ )

#### A. Variation de l'état macroscopique de surface

##### Cristaux polis

Après expérience, les rainures de polissage les plus profondes qui sont rectilignes et régulières sont encore visibles au centre et sur les arêtes (figure III-31 et figure III-32). Elles présentent des bords sinueux et sont toujours orientées selon la même direction.

La croissance des faces latérales est visible au niveau des angles et des arêtes de la face basale originelle (Figure III-32) et son ( $\delta$ ) épaisseur est mesurable (la valeur mesurée de  $\delta$  est de 824  $\mu\text{m}$ , soit 1648  $\mu\text{m}$  selon [100]). Cette valeur est cohérente avec l'augmentation de largeur donnée dans le tableau III-9).

Les observations en microscopie électronique à balayage ont montré que la surcroissance se situait en retrait par rapport à la face basale originelle, et que la face basale finale n'était pas creuse (cf annexe IV).

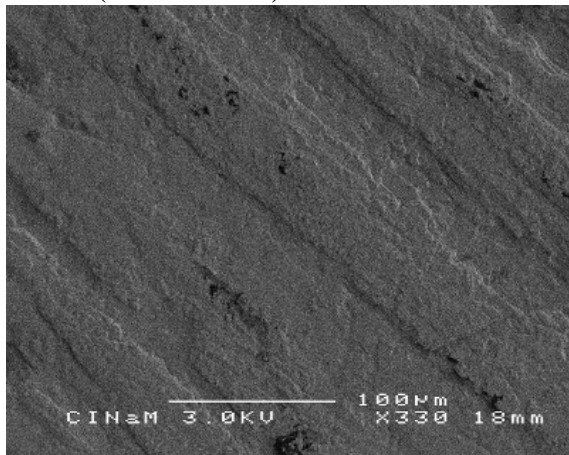


Figure III- 31 : Vue en microscopie électronique à balayage du centre de la face basale de CP3 après expérience.

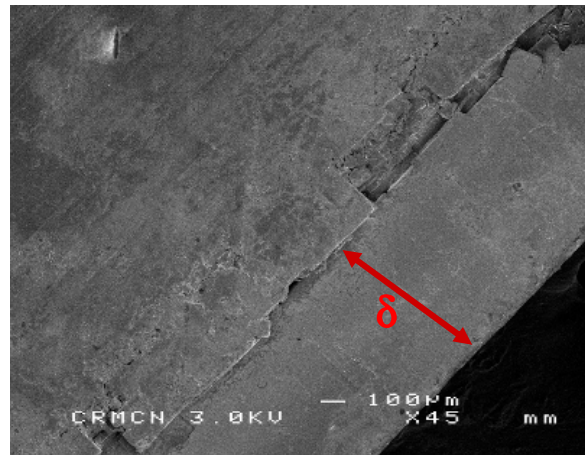


Figure III- 32 : Vue en microscopie électronique à balayage de l'arête de la face basale de CP3 après expérience à 90° par rapport à l'image précédente.

##### Cristaux parfaitement clivés

Avant expérience, les arêtes sont vives et les angles du cristal sont droits. Des gradins rectilignes avec des bords nets traversent toute la surface. La distance entre les gradins qui sont orientés selon une direction particulière, n'est pas régulière (figures III-33a). Après expérience, quelques gradins les plus profonds sont encore visibles et ont un aspect sinueux (Figure III 33b). Des traces de morphologie courbes caractéristiques de la dissolution sont présentes en surface. Une zone qui apparaît plus sombre en microscopie photonique (Figure III- 33b) représente la croissance des faces latérales. L'augmentation de surface de la face basale correspond à la somme de la surface originelle de la face basale et de la croissance des faces latérales.



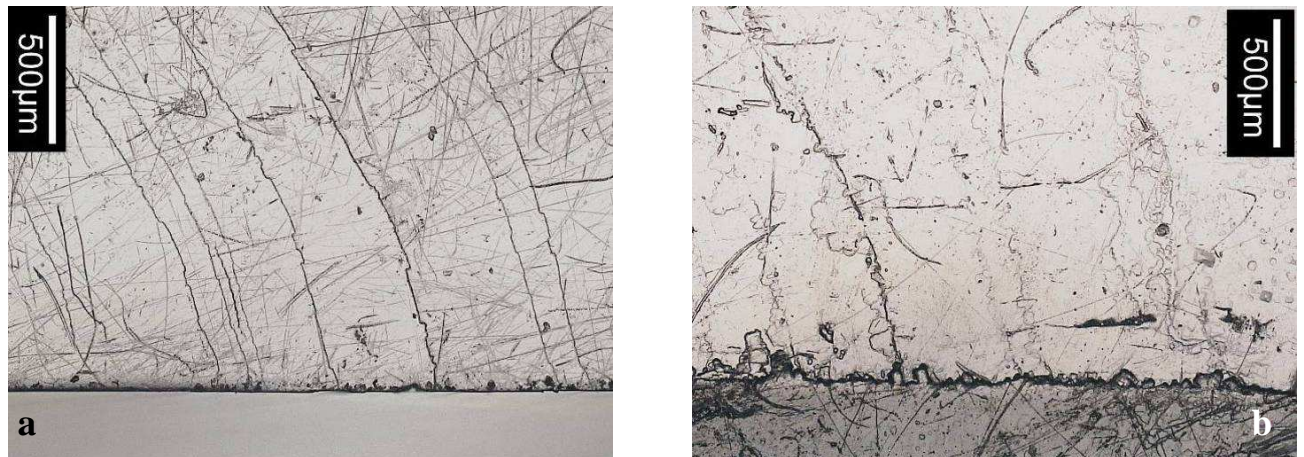


Figure III- 33 : Vue en microscopie photonique d'un bord de la face basale du cristal CPC3.80% avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite).

## B. Variation de l'état de surface : Microrugosité

### Cristal poli

L'étude de la microrugosité de la face basale du cristal CP3 après expérience montre que la surface est très accidentée. Des microrainures d'aspect sinueux sont encore visibles sur la totalité de la surface (Figure III-34). Les sillons les plus larges ont un profil en U, arrondis et les plus étroits ont un profil en V, pointu.

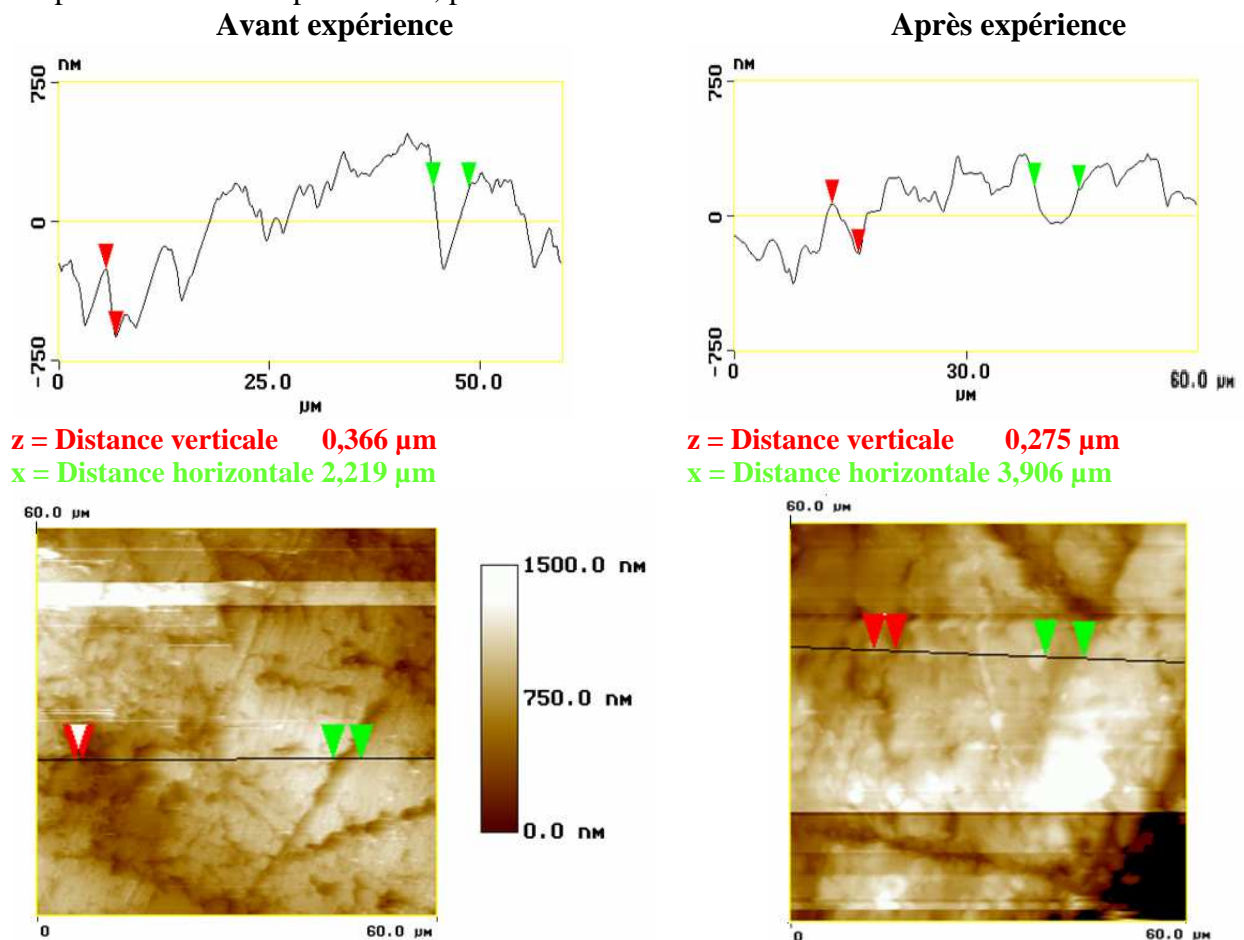


Figure III- 34 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience ( à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CP3.

Par analogie aux observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution, les observations topologiques montrent que la face basale du cristal CP3 s'est très peu dissoute.

### Les cristaux parfaitement clivés

L'état de surface de la surface des gradins (microrugosité) a été étudié en AFM et montre que la surface est toujours traversée par des microrainures formant des sillons. Ces sillons ont une extrémité arrondie et sont encore rectilignes (Figure III-35).

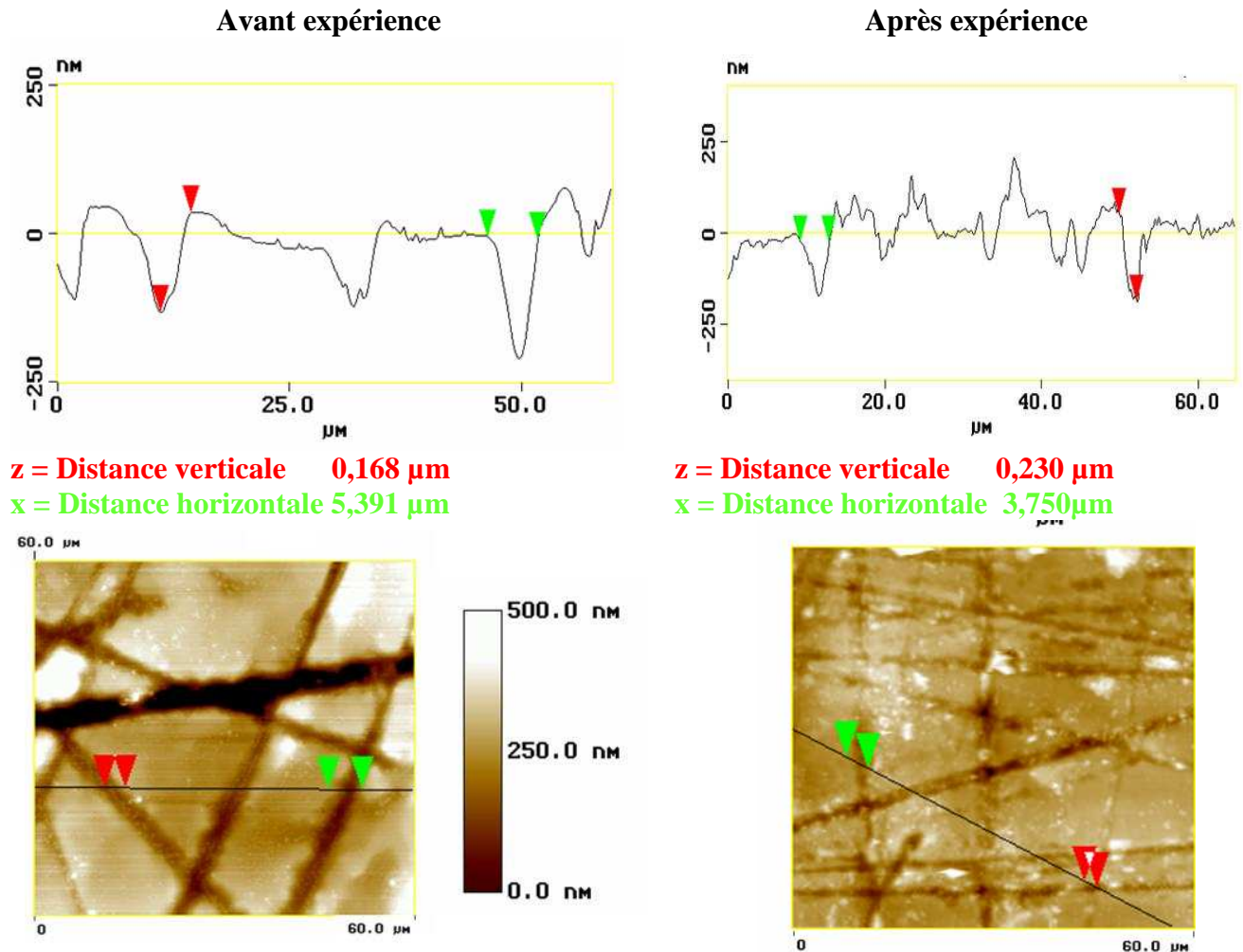


Figure III- 35 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CPC1.

Les observations topologiques montrent que la face basale du cristal CPC1 se soit légèrement dissoute.

D'un point de vue quantitatif, par analogie avec les résultats obtenus dans les expériences de dissolutions (cf chapitre II), il semblerait que la face basale du cristal poli CP3 ne se soit pas dissoute ou très peu. En revanche, la profondeur moyennes et la largeur moyenne des sillons de la face basale du cristal CPC1 ont augmentée (Tableau III-12). La face basale du cristal CPC1 semble s'être légèrement dissoute.

	Face basale CP3	Face basale CPC1
Variation de la profondeur moyenne (%)	+ 0 ± 25	+ 47 ± 24
Variation de la largeur moyenne (%)	+ 11 ± 10	+ 52 ± 15
Variation de la RMS moyenne (%)	+ 4 ± 10	+ 76 ± 19

**Tableau III- 12 : Variation de la profondeur moyenne et de la largeur moyenne des sillons et de la RMS de la face basale des cristaux CP3 et CPC1 après 300h d'expérimentation à T= 20°C et HR = 80%.**

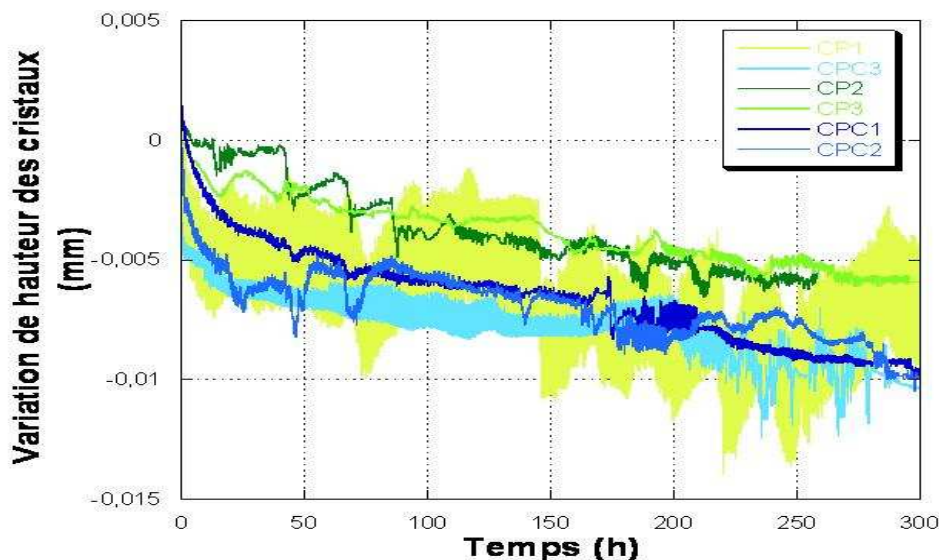
Lorsqu'on compare les résultats de microtopographie des faces basale et sommitale des deux types de cristaux ont remarque que la face sommitale du cristal poli CP3 s'est dissoute alors que sa face basale ne semble pas s'être dissoute. En revanche, les faces basales et sommitales du cristal parfaitement clivé CPC1 semblent s'être dissoutes dans les mêmes proportions.

Ces résultats sont en accord avec la diminution totale de hauteur (variation face sommitale et face basale) des cristaux polis et parfaitement clivés. En effet, la diminution totale de hauteur du cristal CPC1 est 1,8 fois plus importante que la diminution totale de hauteur de CP3 (cf II.2.3.1).

#### III.2.3.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux polis et parfaitement clivés.

Tous les cristaux, polis et parfaitement clivés montrent une diminution de hauteur ( $\Delta z_c$ ), après 300h d'expérimentation (figure III-36). Pour chaque type de cristal, les diminutions de hauteur sont similaires (de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$  pour les cristaux polis et de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  pour les cristaux parfaitement clivés) (Tableaux III- 13 et III-14). La diminution de hauteur est 1,6 fois plus importante pour les cristaux CPC. Ces mesures sont cohérentes avec le fait que les faces sommitale et basale des cristaux CPC se dissolvent alors que la face basale du cristal CP3 semble s'être peu dissoute.

Le suivi au cours du temps montre que la diminution se fait suivant deux régimes pour les cristaux parfaitement clivés alors qu'un seul régime décrit la diminution de hauteur des cristaux polis (Figure III-36).



**Figure III- 36 : Variations corrigées de la hauteur des cristaux polis et parfaitement clivés obtenues *in-situ* à l'aide d'un palpeur incrémental pendant 300h (T=20°C HR= 80%).**



Pour les cristaux parfaitement clivés, on note que la vitesse de dissolution dans le premier régime est différente dans les trois cas mais, qu'elle est cependant corrélée à la hauteur maximale de la macrorugosité de surface (gradins) des faces contraintes avant expérience (Figure III -36 Tableau III-13).

En revanche dans le second régime, la vitesse de dissolution est quasiment identique pour les cristaux CPC2 et CPC3 et légèrement supérieure pour les cristaux CPC1. On peut donc supposer qu'après dissolution de la macrorugosité de surface, les cristaux CPC2 et CPC3 ont une surface de contact similaire entre la charge et les faces contraintes. De plus ces surfaces de contact semblent être plus importantes que celle entre la charge et les faces contraintes du cristal CPC1.

Les cristaux polis, qui n'ont pas de macrorugosité de surface présentent qu'un seul régime de dissolution. Les vitesses de dissolution des cristaux CP1 et CP3 sont similaires et celle de CP2 est supérieure. Il faut noter que l'expérience CP2 n'a duré que 260 heures alors que les deux autres ont une durée expérimentale de 300h. Le calcul après 260 heures d'expérimentation, montre des vitesses de dissolution similaires dans les trois cas ( $2,10 \cdot 10^{-5} \text{ mmh}^{-1}$  pour CP1,  $2,04 \cdot 10^{-5} \text{ mmh}^{-1}$  pour CP2 et  $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ mmh}^{-1}$  pour CP3). Les cristaux polis ont la même surface de contact réelle entre la charge et leurs faces contraintes.

Dans le second régime, la vitesse moyenne de dissolution des cristaux polis et celle des cristaux parfaitement clivés est quasiment identique. Les deux types de cristaux semblent avoir acquis, après diminution de la macrorugosité de surface des cristaux parfaitement clivés, la même surface réelle de contact entre la charge et leurs faces contraintes.

En revanche, la vitesse de dissolution des cristaux grossièrement clivés est encore 2,5 fois plus importante que celle des cristaux parfaitement clivés et des cristaux polis, indiquant que l'état de surface influence encore la vitesse de dissolution dans ce régime. La totalité de la macrorugosité ne se serait pas encore totalement dissoute dans le cas des cristaux grossièrement clivés.

	Diminution de hauteur ( $\Delta z_c$ ) après 300h ( $\cdot 10^{-3} \text{ mm}$ )	Premier régime			Second régime	
		Durée (h)	Variation de la hauteur du cristal ( $\cdot 10^{-3} \text{ mm}$ )	Vitesse globale de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )	Variation de la hauteur du cristal ( $\cdot 10^{-3} \text{ mm}$ )	Vitesse de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )
<b>CPC1</b>	- $9,6 \pm 0,4$ (0,09%)	25	$3,7 \pm 0,4$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \pm 0,4$	$1,9 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,96$
<b>CPC2</b>	- $9,9 \pm 0,4$ (0,09%)	20	$5,3 \pm 0,4$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \pm 0,4$	$1,5 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,5$
<b>CPC3</b>	- $10,5 \pm 0,4$ (0,1%)	29	$5,9 \pm 0,4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \pm 0,4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,78$

**Tableau III- 13 : Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux parfaitement clivés (T=20°C HR = 80%, 300h d'expérimentation).**

	Diminution de hauteur après 300h ( $\Delta z_c$ ) ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Durée expérimentale (h)	Vitesse de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )
<b>CP1</b>	- 6,2 $\pm$ 0,4 (0,060%)	300	1,61.10 <sup>-5</sup> R <sup>2</sup> = 0,3
<b>CP2</b>	- 5,7 $\pm$ 0,4 (0,060%)	260	2,04.10 <sup>-5</sup> R <sup>2</sup> = 0,89
<b>CP3</b>	-5,9 $\pm$ 0,4 (0,058%)	300	1,54.10 <sup>-5</sup> R <sup>2</sup> = 0,94

**Tableau III- 14 : Caractéristiques de dissolution des cristaux polis (T=20°C HR = 80%, 300h d'expérimentation).**

Cristal	Hauteur maximale des gradins avant expérience (mm)	Variation de hauteur maximale des gradins (%)
<b>CPC1</b>	0,010 $\pm$ 0,001	- 75
<b>CPC2</b>	0,016 $\pm$ 0,001	- 70
<b>CPC3</b>	0,012 $\pm$ 0,001	- 65

**Tableau III- 15 : Variation relative de la hauteur des gradins des faces contraintes pendant la durée expérimentale (300h).**

### III.3 Discussion des expériences de croissance de cristaux sous charges

Les expériences de croissance d'un cristal sous charge réalisées par Correns ont été reproduites à l'aide d'un cristal de KCl à 20°C à différentes sursaturations. Elles ont conduit à la croissance des faces latérales non contraintes et la prise de poids de tous les cristaux qui se traduit par un bilan massique positif. Le bilan massique est corrélé avec la sursaturation relative finale de la solution. Les valeurs des concentrations des solutions en fin d'expérience sont toujours supérieures à la concentration d'équilibre du KCl, confirmant la sursaturation des solutions.

On remarque que les bilans massiques des cristaux polis et parfaitement clivés sont pour une même sursaturation environ trois fois plus importants que celui des cristaux grossièrement clivés (Figure III-37). L'état de surface influence donc le bilan massique final. Le bilan massique des cristaux polis et parfaitement clivés semble linéairement corrélé avec la sursaturation relative. Ce n'est pas le cas pour les cristaux grossièrement clivés. Il semble qu'en plus de la sursaturation de la solution, la macrorugosité de surface ait une influence sur le bilan massique final. La dissolution de la macrorugosité (trois fois plus importante pour les cristaux grossièrement clivés) semble contre carter la prise de poids finale des cristaux grossièrement clivés, mais le nombre d'expérience n'est pas suffisant pour expliquer cette tendance.

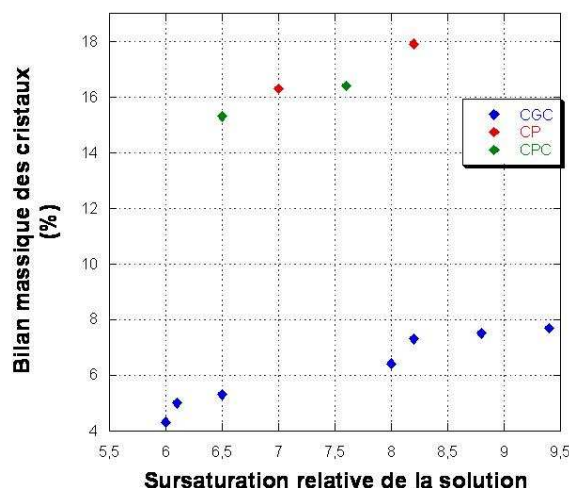


Figure III- 37 : Bilan massique des cristaux CGC, CP et CPC en fonction de la sursaturation de la solution (T=20°C HR=80% après 300h d'expérimentation)

### III.3.1 Comportement des faces latérales des cristaux sous charge

La croissance des faces latérales n'est pas uniforme et le faciès initialement cubique des cristaux devient trapézoïdal tronqué à la fin de chacune des expériences. La surface de la face basale est supérieure à la surface de la face sommitale.

La base des faces latérales présente des gradins avec des bords nets de forme carrée dont la profondeur diminue de la base vers le sommet de la face. Ces gradins sont des figures caractéristiques de la croissance des cristaux (Nielsen, 1984). La croissance est corroborée par l'augmentation de largeur de la base du cristal dans les directions [100] et [010].

Sur le sommet des faces latérales, des gradins très peu profonds et sinueux ainsi que de traces de morphologie courbe sont présents. Ces traces sont des figures caractéristiques d'une dissolution (Nielsen, 1984). Les arêtes sont émoussées et les angles sont arrondis. La dissolution conduit à une diminution de largeur du sommet des faces latérales du cristal.

Au vu du faciès final des cristaux (avec une croissance plus importante à la base) et si l'on considère que la vitesse de croissance du KCl augmente linéairement avec l'augmentation de la sursaturation relative de la solution (Haneveld, 1971, Qian *et al.*, 1989, König *et al.*, 1987) il y a un gradient de concentration positif  $\nabla$ , au sein de la solution, du sommet vers la base du cristal.

La solution n'étant pas agitée, le gradient de concentration est vraisemblablement dû à l'effet de la gravité sur les molécules de soluté. La gravité est à l'origine de mouvements de convections naturels dans la solution induits par la « flottabilité ». Ces mouvements sont causés par une zone de déplétion adjacente à la surface du cristal en croissance, où la concentration en soluté diminue (Izmailov & Myerson, 1995).

Dans cette zone de déplétion, il y a donc un changement de densité entraînant l'apparition d'un flux laminaire de solution (Sunagawa *et al.*, 1995, Verma & Schlitcha, 2008). Du fait de sa moindre densité, le liquide dilué remonte jusqu'à la surface de la solution où il va se concentrer par évaporation du solvant, et ainsi augmenter de densité. La gravité étant, cette solution va retomber au fond du bécher, alimentant en solution sursaturée la base du cristal et

permettant sa croissance dans les directions [100] et [010]. Ces mouvements de convection du sommet vers le bas du cristal forment des volutes de solution denses appelées « Plume effect » ( Shlichta, 1986, Heijna *et al.*, 2007).

La concentration de la solution en contact avec la base des faces latérales est ainsi plus élevée que la concentration en contact avec le sommet des faces latérales. La croissance de la base des faces latérales est donc plus rapide ( $\approx 7,3\%$ ), expliquant le faciès final trapézoïdal du cristal (figure III-38). La dissolution dans la partie haute des faces latérales ( $\approx -0,65\%$ ), indiquant qu'à ce niveau, à cause de la charge, la solubilité du cristal a augmenté (figure III-38).

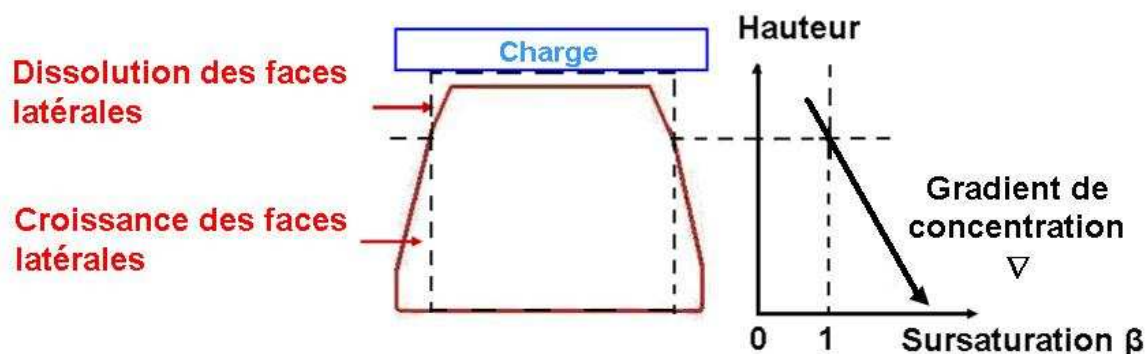


Figure III- 38 : Représentation schématique de la dissolution du sommet et de la croissance de la base du cristal en fonction du gradient vertical concentration et de la charge.

Si le faciès du cristal était seulement fonction du gradient de concentration vertical de la solution, le faciès final serait celui d'un trapèze parfait. Or la vitesse de croissance est ralentie à la base du cristal (Figure III-9) et le faciès final est celui d'un trapèze à base tronquée.

Selon Riecke (1894) et De Boer (1986), la solubilité du cristal est affectée par son état de contrainte : plus le cristal est contraint, plus sa solubilité augmente. Comme nous avons pu le constater grâce aux expériences de photoélasticimétrie (II.2.5), les contraintes ne se répartissent pas de façon homogène dans le volume du cristal mais sont maximales au niveau des angles et des arêtes. La solubilité des angles d'un cristal sous charge est donc plus importante que la solubilité du centre. La vitesse de croissance des angles et des arêtes est donc plus faible, pour une même sursaturation, que celle des zones non contraintes et du centre des faces. Ainsi, les parties hautes des faces latérales sont tronquées, et les parties basses ont moins cru.

Le faciès final de trapèze à base tronquée des cristaux obtenu dans toutes les expériences est donc déterminé d'une part par un gradient de concentration entraînant une croissance plus importante de la base des faces latérales et, d'autre part, par l'hétérogénéité de la répartition des contraintes.

### III.3.2 Comportement du cristal dans la direction de la charge

Dans toutes les expériences, la hauteur des cristaux a diminué dans la direction de la contrainte. La diminution totale de hauteur varie en fonction des échantillons et de l'état de surface des cristaux. La diminution de hauteur des cristaux grossièrement clivés est globalement 3 fois plus grande que celle des cristaux parfaitement clivés et environ 5 fois plus grande que celle des cristaux polis.

Cette diminution prend en compte la variation de la face sommitale et de la face basale.

Après expériences, sur les faces sommitales des cristaux, seuls, les gradins initialement les plus hauts persistent. Leur hauteur a diminué et ils présentent un aspect sinueux.

De plus, la partie haute des faces latérales s'est dissoute diminuant la surface totale des faces sommitales. Cette dissolution est causée par la charge qui augmente la solubilité des faces sommitales.

Au niveau de la microrugosité, la profondeur et la largeur des sillons présents avant expérience, sur les faces sommitale et basale ont augmenté après expérience car ce sont des zones privilégiées de dissolution. La rugosité quadratique (RMS) a aussi augmenté après expérience confirmant la dissolution des cristaux.

Les observations des faces basales montrent que seuls les gradins initialement les plus hauts sont encore présents après expériences, mais leur hauteur a diminué. Ils présentent un aspect sinueux, ce qui est caractéristique d'une dissolution. Par analogie avec les observations et les mesures de la microtopographie de surfaces des cristaux en conditions de dissolution, les faces basales des cristaux parfaitement et grossièrement clivés s'est dissoute, bien que la solution au voisinage des faces basale soit très sursaturée (croissance des faces latérales) à cause de l'augmentation de solubilité due à la charge.

L'interface entre la plaque de verre et la face du cristal est donc discontinue et ne constitue pas un contact solide-solide parfait. Sa structure a été modélisée par différents scientifiques dans l'étude des mécanismes de déformation des roches par « pression de fluide ». Trois différents modèles d'interface ont été décrits dans la littérature (Den Brock, 1998, Renard *et al.*, 1999, Alcantar *et al.*, 2003), le modèle « thin-film », le modèle « grain-boundary » et le modèle « islands-channels » (Figure III-39).

Dans le premier modèle, « thin-film », l'interface est plane et il existe un film de solution entre les deux solides (Weyl, 1959, Paterson, 1973). Ce fluide confiné n'empêche pas la transmission des contraintes et permet la dissolution des faces (Revil, 2001, Dysthe *et al.*, 2002, Bresme & Camara, 2006). (Figure III-39a).

Le second modèle, « grain-boundary », prend en considération la rugosité de surface (toute la surface étant en contact avec la solution). La rugosité permet l'augmentation de la vitesse de diffusion du soluté vers la solution environnante. Des canaux se développeront à l'interface au niveau des fissures et un fin film de solution existera entre les étroits contacts solide-solide (Gratz, 1991, Den Brock, 1998) (Figure III-39b).

Dans le dernier modèle d'interface, « Islands-channels », les îlots sont des contacts solide-solide séparés par des canaux (Raj, 1982, Cox & Paterson, 1991, Lehner, 1995, Spiers & Schutjens, 1995). Ces îlots sont supposés dynamiques, se mouvant le long de l'interface, mais dans son ensemble, la structure ne change pas avec le temps et le soluté diffuse à travers les canaux (Figure III-39c).

Les deux derniers modèles, à l'inverse du premier considèrent une interface rugueuse. Ces modèles correspondent au type d'interface que forme une surface plane (plaque de verre, fond du bécher) et la surface de la face sommitale ou basale des cristaux grossièrement et parfaitement clivés.

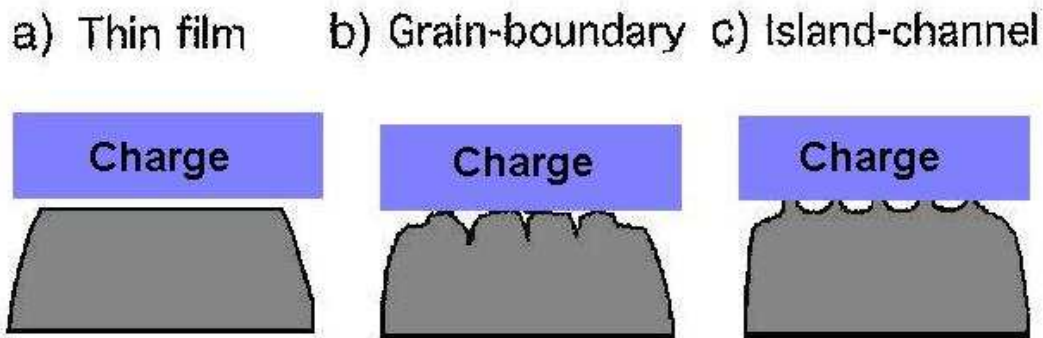


Figure III- 39 : Modèles de structure d'interface entre la charge et le sommet du cristal d'après den Brock (1998) et Alcantar *et al.*, 2003: a) modèle du « thin film », b) modèle de « grain boundary » et c) modèle « islands channels »

Après expérience, la hauteur des gradins a diminué. Plus la macrorugosité de surface (hauteur des gradins) est élevée, plus la diminution de la hauteur du cristal après 300h est importante (Figure III-40). C'est donc un facteur déterminant dans la diminution finale de hauteur des cristaux.

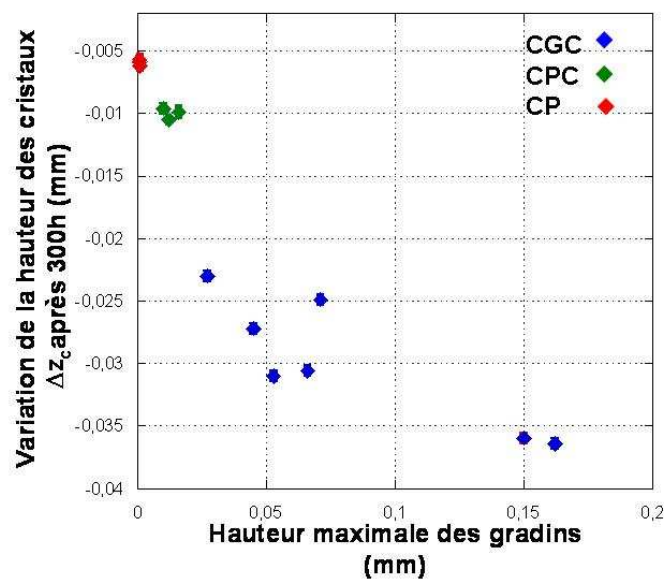


Figure III- 40: Variation de la hauteur des cristaux en fonction de la hauteur maximale des gradins avant expérience après 300h d'expérimentation (T = 20°C HR= 80%).

La dissolution se fait selon deux régimes pour les cristaux grossièrement et parfaitement clivés : un premier rapide et non linéaire et un second lent et linéaire. En revanche, les cristaux polis ne présentent qu'un seul régime de dissolution.

Dans le premier régime, la dissolution moyenne des cristaux grossièrement clivés est environ quatre fois plus grande que la dissolution moyenne des cristaux parfaitement clivés (Figure III-41). La dispersion des valeurs de dissolution est très grande pour les cristaux grossièrement clivés alors qu'elle est petite pour les cristaux parfaitement clivés. Dans ce régime, la dissolution est donc fonction de l'état de surface. Plus la hauteur de la macrorugosité de surface (gradins) est grande, plus la dissolution est importante (Figure III-41).

Il est à noter que le cristal CGC2 montre un comportement différent des autres cristaux grossièrement clivés pour une hauteur de gradins similaires aux autres cristaux. Le seul paramètre expérimental qui varie dans le système est l'état de surface des cristaux et donc la surface de contact entre les faces et la charge. On peut supposer que la surface de contact entre les faces contraintes de CGC2 et la charge est plus petite que celle des autres cristaux, augmentant sa vitesse de dissolution. Les surfaces réelles de contact et la hauteur de la macrorugosité de surface sont donc déterminantes dans la vitesse de dissolution du 1<sup>er</sup> régime.

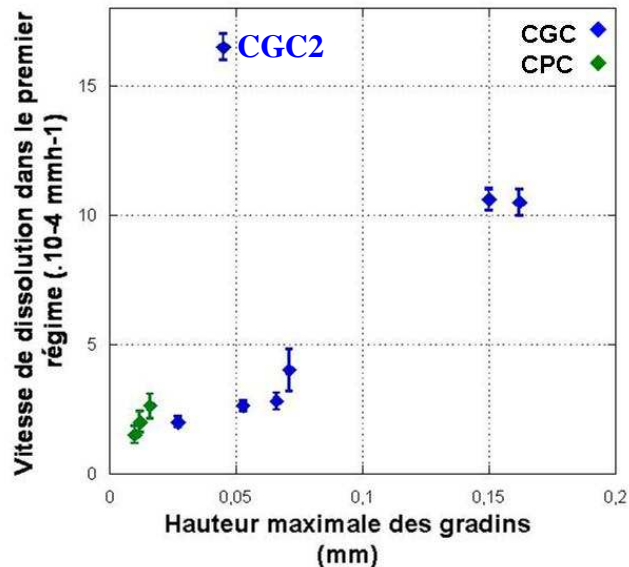


Figure III- 41: Vitesse de dissolution des cristaux grossièrement et parfaitement clivés dans le premier régime en fonction de la hauteur des gradins présents sur les faces contraintes.

La structure de l'interface déterminée par l'état de surface des deux solides est donc d'une importance fondamentale car elle contrôle les cinétiques de dissolution des points soumis à de fortes contraintes aussi bien que les voies de diffusion du soluté de l'interface vers la solution environnante (Weyl, 1959, Hickman & Evans, 1991, Gal & Nur, 1998, den Brock *et al.*, 2001, Dysthe *et al.*, 2003, Alcantar *et al.*, 2003). La vitesse de diffusion sera plus importante dans les modèles « grain boundary » et « islands channels » qui présentent des sillons, que dans le modèle « thin film » où le film est très fin (Koen *et al.*, 2006). En effet, dans ce dernier modèle, de part la structure du film, la diffusivité du soluté est réduite de seulement un ou deux ordres de grandeur par rapport à la solution environnante (Revil, 2001, Alcantar *et al.*, 2003).

Il faut noter qu'au départ de chaque expérience, la solution est saturée. La dissolution de la face contrainte est rapide, augmentant ainsi la concentration du film présent entre la face et la contrainte. Le gradient de concentration entre le film et la solution environnante est grand ce qui implique une diffusion<sup>††††</sup> rapide de la matière dissoute vers la solution environnante. Lorsque cette dernière se concentre par évaporation, le gradient de concentration entre le film et la solution diminue, diminuant la vitesse de diffusion et ralentissant la vitesse de dissolution.

<sup>††††</sup> Le flux de diffusion est régi par l'équation suivante :  $J = -D.(C_i - C)$  où J est la vitesse de diffusion, D le coefficient de diffusion du soluté dans la solution, C la concentration dans le film et C<sub>i</sub> la concentration dans la solution environnante.



Dans le second régime, la vitesse de dissolution diminue par rapport à celle du premier régime. Ce deuxième régime devient progressivement prépondérant par rapport au premier, car la macrorugosité de surface tend à disparaître avec le temps, diminuant la vitesse de dissolution.

Dans le cas des cristaux grossièrement clivés, la dissolution, dans ce régime, est toujours influencée par la macrorugosité de surface qui n'a pas totalement disparu et l'interface peut encore être décrite selon le modèle « grain boundary » (figure III-39).

Les microdéfauts de clivages en surface des faces des cristaux parfaitement clivés ont pratiquement disparu. L'interface peut alors être décrite selon le modèle « thin film » (Figure III-39).

La dissolution des cristaux polis suivant [001] se fait quant à elle, selon un seul régime car les rainures de polissage sont rapidement estompées et un modèle d'interface « thin film » s'établit rapidement.

L'état de surface initial influence donc les vitesses de dissolution dans le second régime. La différence de structure des interfaces explique que la vitesse de dissolution des cristaux grossièrement clivés soit 2,5 fois plus importante par rapport aux cristaux parfaitement clivés et polis qui ont des vitesses de dissolution équivalentes.

Les vitesses équivalentes de dissolution des cristaux polis et parfaitement clivés conduisent à supposer que les surfaces de contact entre la charge et les faces contraintes de ces deux cristaux sont équivalentes dans le second régime et ne seraient donc plus déterminées par la sursolubilité des rugosités à l'inverse des cristaux grossièrement clivés (Figure III-42).

Il est par ailleurs vraisemblable que les vitesses de dissolution des trois types de cristaux tendent vers une valeur similaire pour une même surface réelle de contact et une sursaturation identique.

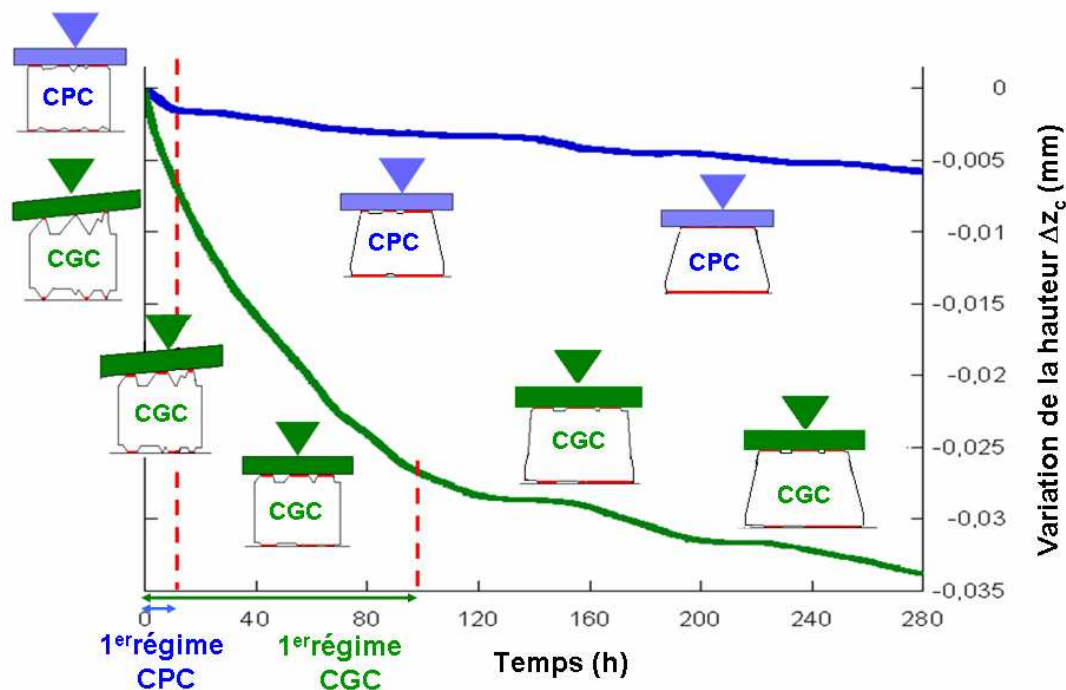


Figure III- 42 : Variation de la hauteur des cristaux grossièrement clivés (CGC) et parfaitement clivés (CPC) en fonction du temps



### III.3.3 Résultats expérimentaux et équation de Correns

D'après Becker et Day, (1905), Taber (1916) et Correns (1949), lorsque la solution est sursaturée, un cristal est capable de repousser un poids en exerçant une pression de cristallisation (cf Chapitre I) proportionnelle au degré de sursaturation de la solution.

Si on applique le modèle théorique de Correns (1949) sur l'ensemble d'un cristal grossièrement clivé tel que CGC.1 80%, où la sursaturation relative globale est de  $8,8 \cdot 10^{-4}$ , la pression théorique qu'il faudrait alors appliquer pour que le cristal CGC1.80% soit en équilibre avec la solution sursaturée serait de 58,3kPa (figure III-43), le cristal croissant en de ça de cette valeur et se dissolvant au-delà.

La pression qui a été appliquée sur le cristal était de 7kPa, soit 8 fois plus faible que la pression théorique d'équilibre. Le cristal s'est toujours dissout selon [001] et n'a donc pas repoussé le poids imposé par la charge. Ces résultats sont ainsi en contradiction avec les prédictions tirées du modèle de Correns (1949) et en accord avec les théories de la croissance cristalline

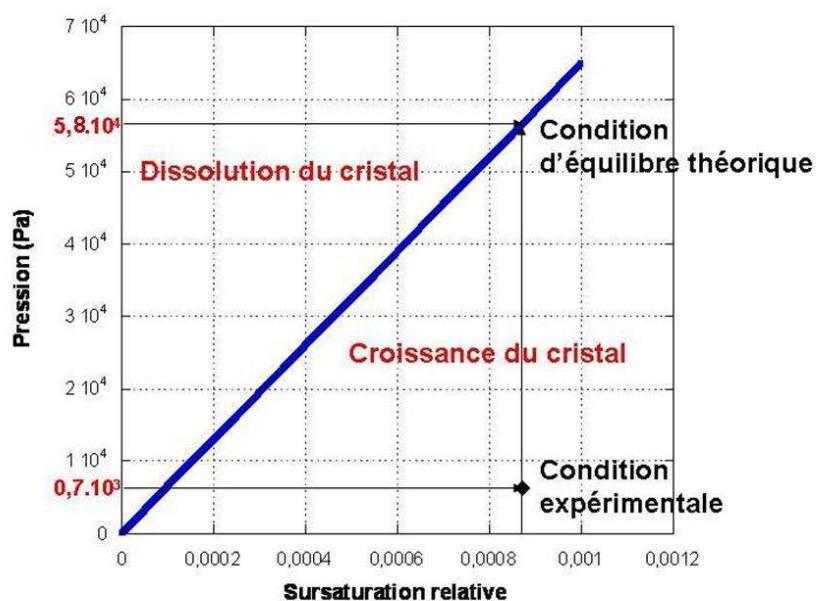


Figure III- 43: Variation théorique de la pression de cristallisation pour le KCl en fonction de la sursaturation relative d'après l'équation de la Correns

Il est à noter que, les sursaturations des solutions obtenues dans toutes les expériences réalisées ci-avant sont faibles (maximum  $\sigma = 9,4 \cdot 10^{-4}$ ). Il est donc nécessaire de vérifier si l'augmentation de la sursaturation de la solution, pour une même charge (7kPa) peut permettre toutefois une croissance du cristal selon [001], et être ainsi en accord avec le modèle théorique de Correns (1949). L'influence de la sursaturation est l'objet du chapitre suivant.

***Effet de la sursaturation relative de la solution sur le  
comportement global d'un cristal sous charge***

<b><i>IV Effet de la sursaturation de la solution .....</i></b>	<b><i>126</i></b>
<b>IV.1 Gain de poids des cristaux sous différentes conditions de sursaturation .....</b>	<b>126</b>
<b>IV.2 Comportement des cristaux selon la direction horizontale [100] .....</b>	<b>127</b>
<b>IV.3 Comportement des cristaux dans la direction [001] .....</b>	<b>130</b>
IV.3.1 Variation de la hauteur des cristaux .....	130
IV.3.2 Etat de surface de la face sommitale (001) .....	131
IV.3.3 Variation de l'état de surface de la face basale ( $00\bar{1}$ ) .....	138
IV.3.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux. ....	145
<b>IV.4 Bilan de l'influence de la variation de sursaturation de la solution sur le comportement d'un cristal sous charge .....</b>	<b>147</b>
IV.4.1 Influence de la vitesse d'évaporation sur la sursaturation relative finale	147
IV.4.2 Influence de la sursaturation sur le gain de poids des cristaux. ....	147
IV.4.3 Comportement des faces latérales des cristaux en fonction de la sursaturation des solutions .....	148
IV.4.4 Comportement des cristaux dans la direction [001] de la charge en fonction de la sursaturation. ....	150

## IV Effet de la sursaturation de la solution

Dans le chapitre précédent, l'expérience de Correns a été reproduite sur des cristaux de chlorure de potassium en contrôlant les paramètres environnementaux suivants : l'humidité relative 80%, la température 20°C et la sursaturation relative finale moyenne  $(7,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$ .

Sachant que le comportement du cristal est corrélé à la sursaturation de la solution, les mêmes expériences ont été menées dans différentes conditions de sursaturation sur des cristaux grossièrement clivés sous une charge imposant une contrainte de 7kPa sur la face sommitale.

Deux types d'expériences ont ainsi été réalisés à 20°C en augmentant la vitesse d'évaporation. Ces séries ont été réalisées en tamponnant l'humidité relative dans l'enceinte climatique à  $59,1 \pm 0,4\%$  et  $43,2 \pm 0,3\%$  sur trois cristaux grossièrement clivés, expériences que nous nommerons respectivement 60% et 40% dans la suite du mémoire.

Un troisième type d'expérience a été réalisé sur trois cristaux grossièrement clivés en empêchant l'évaporation (une couche d'huile de paraffine a été déposée à la surface de la solution) de la solution pour qu'elle reste à saturation (expérience que nous nommerons sat dans la suite du mémoire).

### IV.1 Gain de poids des cristaux sous différentes conditions de sursaturation

Le poids de tous les cristaux a augmenté, même dans les expériences réalisées sans évaporation, les expériences ont été menées dans des conditions de croissance (tableau IV-1).

Le bilan massique diffère légèrement suivant les cristaux. L'augmentation constatée est corrélée avec les valeurs de la sursaturation relative finale sauf pour les expériences réalisées à 40% HR. Dans cette série d'expérience, l'évaporation est rapide, par deux fois, à la 55<sup>ème</sup> et 170<sup>ème</sup> heure, 6 ml de solution saturée ont dû être ajoutés afin de garder immergé le cristal et la moitié de la plaque de verre. Ce volume, qui représente 17% du volume de la solution dans le bécher, n'est pas négligeable et a provoqué une diminution de la concentration de la solution. De plus, après environ 16h d'expérience, des germes sont apparus diminuant ainsi la concentration de la solution. Les valeurs de sursaturation de la solution ne sont donc pas représentatives d'une évaporation pendant 300h à 40% d'humidité relative des 40 ml de la solution saturée de départ.

Cristal	Poids initial (g)	Variation de poids (g)	Concentration finale mesurée (g.L <sup>-1</sup> )*	Sursaturation relative finale $\sigma$ (.10 <sup>-4</sup> )
CGC.1.Sat	1,890 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0,008 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,002 $\pm$ 0,010	0,05
CGC.2.Sat	1,888 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0,009 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,005 $\pm$ 0,010	0,14
CGC.3.Sat	2,134 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0,008 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,003 $\pm$ 0,010	0,09
CGC.1.60%	1,964 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0.195 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,67 $\pm$ 0,01	19,7
CGC.2.60%	1,835 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0.180 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,64 $\pm$ 0,01	18,8
CGC3.60%	2,070 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0.173 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,62 $\pm$ 0,01	18,2
CGC1.40%	2,063 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0.240 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,39 $\pm$ 0,01	11,4
CGC2.40.%	1,936 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	+ 0.236 $\pm$ 1.10 <sup>-5</sup>	340,37 $\pm$ 0,01	11

\* Concentration initiale 340,00  $\pm$  0,01 g.L<sup>-1</sup>

Tableau IV- 1: Variations au bout de 300h du poids des cristaux grossièrement clivés sous charge et de la sursaturation ( $\sigma$ ) de la solution à T = 20°C.

## IV.2 Comportement des cristaux selon la direction horizontale [100]

Dans chaque série expérimentale, à saturation, à 60% HR et à 40%HR les cristaux ont respectivement le même comportement selon [100]. Un cristal de chaque série a été choisi, (CGC160%, CGC1.40% et CGC1.sat) pour présenter les mesures et les observations réalisées.

Les mesures de largeur montrent dans les trois cas une diminution au sommet et une augmentation à la base des faces latérales des cristaux (Tableau IV-2) qui diffèrent suivant les séries.

En valeur absolue, l'augmentation de largeur à la base est 29 fois plus grande pour CGC1.60% et 116 fois plus grande pour CGC1.40%, que la diminution de largeur de leur sommet respectif.

En valeur absolue, l'augmentation de la largeur à la base du cristal CGC1.sat est environ 2 fois inférieure à la diminution de la largeur au sommet du cristal.

A la base des faces latérales, l'augmentation de largeur de CGC.40% est 1,3 fois plus grande que celle de CGC1.60% et 129 fois plus grande que celle de CGC1.Sat.

Au sommet des faces latérales la diminution de largeur de cristal CGC1. 40% est 3 fois plus petite que celle de CGC1.60% et 19 fois plus petite que celle de CGC1.sat.

L'augmentation de la largeur à la base et la diminution de la largeur au sommet des faces latérales des cristaux sont corrélées avec la vitesse d'évaporation.

		Largeur avant expérience selon [100] (mm)	Largeur après expérience selon [100] (mm)	Variation (mm)
CGC1.sat	Sommet	9,95	9,76	- 0.19
	Base	9,95	10,04	+ 0,09
CGC1.60%	Sommet	10,10	10,07	- 0,03
	Base	10,10	11,08	+ 0.98
CGC1.40%	Sommet	9,91	9,90	- 0,01
	Base	9,91	11,06	+ 1.15

Tableau IV- 2 : Variations des largeurs des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40%, et après 300h d'expérimentation (T= 20°C) mesurée par imagerie

Tous les cristaux initialement cubiques présentent à la fin des expériences un faciès de trapèze à base tronquée (Figure IV-1, IV-2, IV-3) avec la surface de la face sommitale inférieure à celle de la face basale.

Le sommet des faces latérales de tous les cristaux présente, après expérience, les mêmes caractéristiques : angles arrondis et arêtes émoussées. Des gradins très peu profonds et des traces de morphologie courbe se retrouvent sur la partie haute des faces latérales des trois types de cristaux. Ces traces se retrouvent sur une distance du sommet d'environ 1,5 mm pour CGC1.Sat, environ 0,7 mm pour CGC1.60% et environ 0,4 mm pour CGC1.40%.

La partie basse des faces latérales du cristal CGC1.sat présente des gradins irréguliers, peu profonds avec des bords dentelés. Le centre des faces latérales apparaît lisse (figure IV-1).

La partie basse des faces latérales des cristaux CGC1.60% et CGC1.40% présente des gradins à bords nets de forme carrée dont la profondeur diminue de la base vers le sommet des faces latérales (Figures IV-2, IV-3).

La mesure de la variation de surface des faces montre une diminution de la face sommitale et une augmentation de la surface de la face basale dans les trois types d'expérience. Au niveau de la face sommitale, plus la solution est sursaturée moins la surface de la face sommitale diminue (Tableau IV-3). Au niveau de la face basale, l'augmentation de la surface est corrélée avec l'augmentation de la sursaturation de la solution.

	Variation de la surface de la face sommitale (%)	Variation de la surface de la face basale (%)
CGC1 sat	- 3,60	+ 1,7
CGC1.60%	- 0,08	+ 19,1
CGC1.40%	- 0,03	+ 24,1

**Tableau IV- 3 : Variation de la surface des faces sommitales et basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%, CGC1.40% après 300h d'expérimentation à T = 20°C.**

Au vu des observations et des variations de largeurs et de la mesure des surfaces des faces, il y a une faible dissolution au sommet et une forte croissance à la base des faces latérales des cristaux CGC1.60% et CGC1.40%. Le cristal CC1.sat, quant à lui, présente une forte dissolution au sommet et une faible croissance à la base des faces latérales.

Le calcul de la vitesse de croissance (développé dans le chapitre II) du cristal CGC1.sat montre que plus de la moitié supérieure des faces latérales s'est dissoute (vitesse négative). La vitesse de croissance augmente ensuite jusqu'à la base du cristal (Figure IV-1).

Le calcul des vitesses de croissance en fonction de la hauteur des cristaux CGC1.60% et CGC1.40% montre une augmentation régulière du sommet vers la base (Figures IV-2, IV-3). avec un infléchissement à deux millimètres au dessus de la base du cristal qui a pour conséquence un faciès final trapézoïdal à base tronquée.

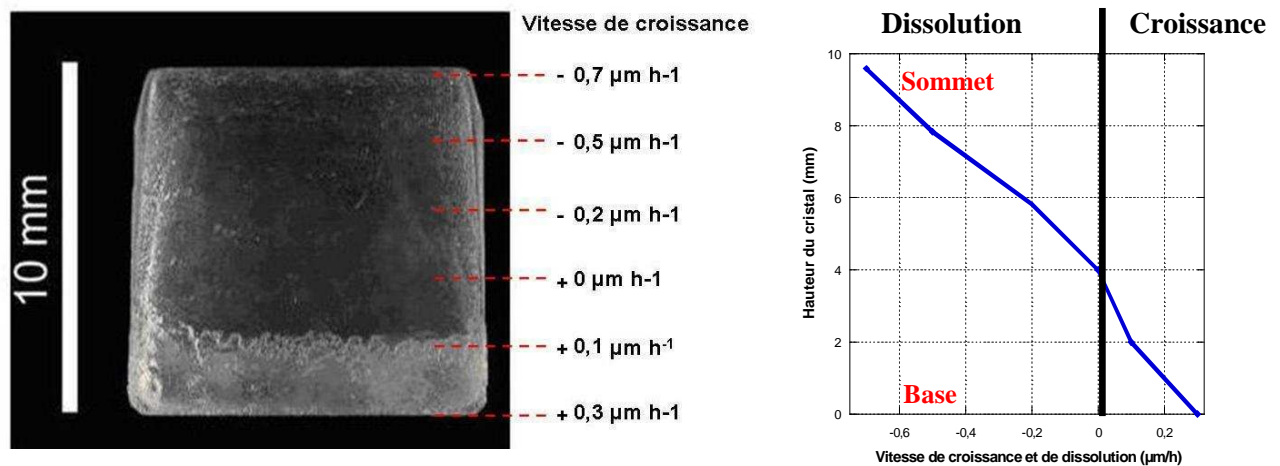


Figure IV- 1: Calcul de la vitesse de croissance du cristal CGC1.sat selon [100] en fonction de la hauteur du cristal après 300h d'expérimentation réalisé par imagerie sur le faciès final du cristal ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).

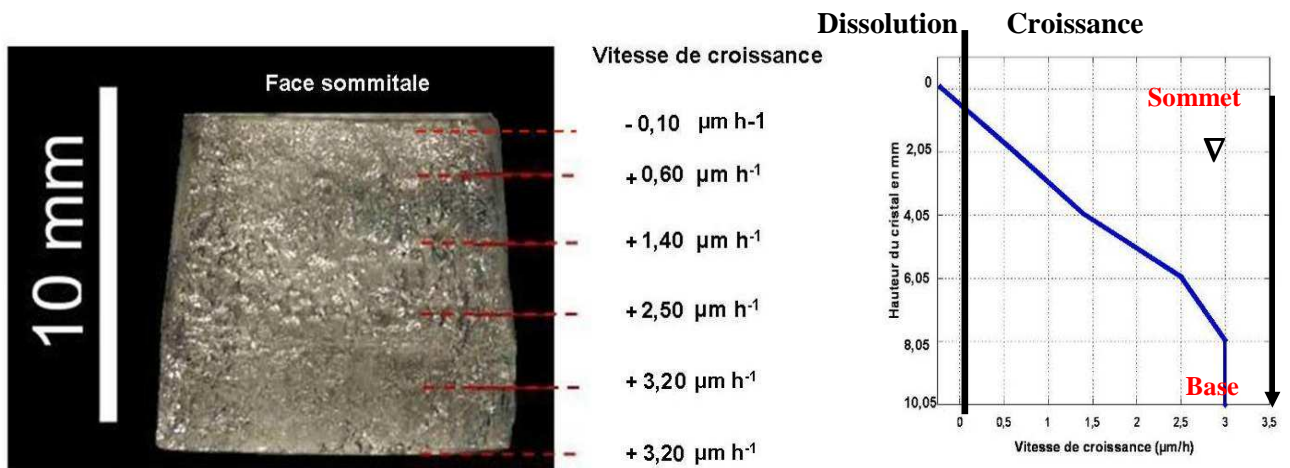


Figure IV- 2 : Calcul de la vitesse de croissance du cristal CGC1.60% selon [100] en fonction de la hauteur du cristal après 300h d'expérimentation réalisé par imagerie sur le faciès final du cristal ( $T=20^{\circ}\text{C}$  HR= 60%).

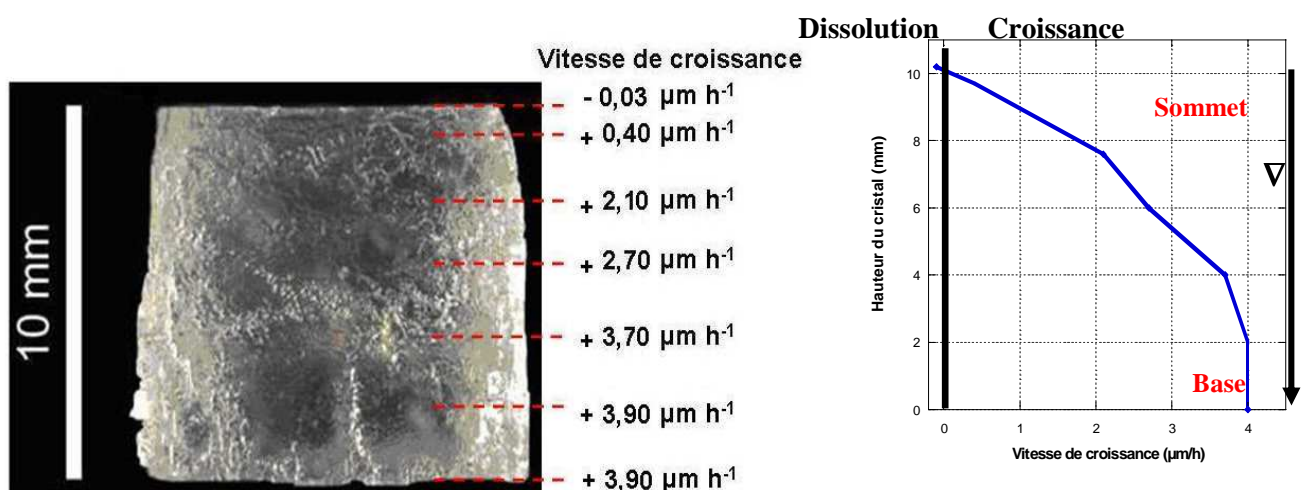


Figure IV- 3 : Calcul de la vitesse de croissance du cristal CGC1.40% selon [100] en fonction de la hauteur du cristal après 300h d'expérimentation réalisé par imagerie sur le faciès final du cristal ( $T=20^{\circ}\text{C}$  HR =40%).

Sachant que la vitesse de croissance du KCl (cf chapitre méthodologie (Haneveld, 1971)) est proportionnelle à la sursaturation relative de la solution, on met en évidence qu'il y a un gradient de concentration vertical  $\nabla$  dans la solution suivant la hauteur du cristal (Figures IV-1, IV-2, IV-3).

### IV.3 Comportement des cristaux dans la direction [001]

#### IV.3.1 Variation de la hauteur des cristaux

La hauteur des cristaux a diminué de  $(36,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm soit 0,4% pour CGC1.sat, de  $(16,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm soit 0,16% pour CGC1.60% et de  $(83,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm soit 0,8% pour CGC1.40%.

Le suivi au cours du temps de la variation de hauteur des cristaux CGC1 .sat et CGC1.60% montre une diminution non linéaire pouvant se décomposer en deux parties. Dans la première partie, la diminution de la hauteur du cristal est rapide et non linéaire (premier régime) puis la diminution devient plus lente et presque linéaire (second régime) (Figure IV-4).

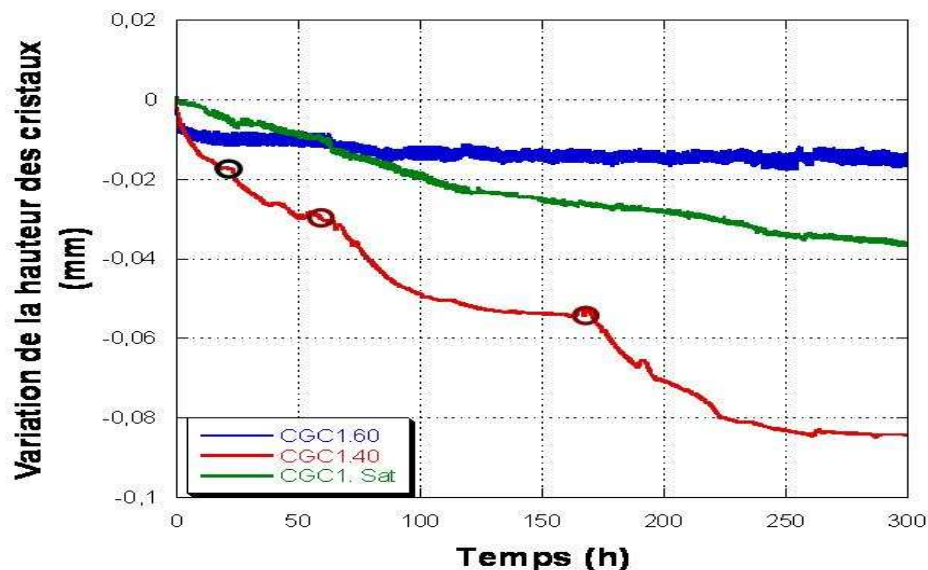


Figure IV- 4 : Hauteur des cristaux CGC1.sat, CGC1 60% et CGC1.40% mesurée *in-situ* à l'aide d'un palpeur incrémental pendant les 300h d'expérimentation, corrigée du fluage et des variations dues à l'appareillage (T=20°C).

Dans le cas du cristal CGC1.sat :

Le premier régime correspond aux 115 premières heures. La diminution de hauteur est de  $(21,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm, la vitesse de diminution estimée est de  $1,89 \cdot 10^{-4}$  mmh<sup>-1</sup>.

Pendant le second régime d'une durée de 185h, la diminution de hauteur est de  $(14,78 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm. La vitesse de diminution étant alors de  $8,01 \cdot 10^{-5}$  mmh<sup>-1</sup>.

La vitesse de diminution dans le premier régime est environ deux fois plus importante que dans le second régime.

Dans le cas de CGC1.60% :

Les 80 premières heures correspondent au premier régime où la hauteur du cristal diminue de  $(12,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm, la vitesse de diminution estimée est de  $1,56 \cdot 10^{-4}$  mmh<sup>-1</sup>.

Pendant le second régime, la diminution de hauteur, quasiment linéaire est de  $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  mm, la vitesse est de  $1,1 \cdot 10^{-5}$  mmh<sup>-1</sup>.



La vitesse de diminution dans le premier régime est environ 14 fois plus importante dans le premier régime.

Les vitesses de diminution de hauteur de CGC1.sat sont respectivement 1,2 fois et 7,3 fois plus importantes par rapport aux vitesses de diminution dans le premier et le second régime de CGC1.60%. Lorsque la sursaturation de la solution diminue, la vitesse de diminution augmente.

Le suivi au cours du temps de la variation de hauteur du cristal CGC1.40% montre une diminution discontinue. Du fait de la rapide évaporation de l'eau de la solution de KCl, des germes sont apparus au fond du bécher et sous forme de paillettes à la surface de la solution aux alentours de la 16<sup>ème</sup> heure (cercle noir sur les courbes de la Figure IV-4).

Afin de maintenir le cristal et la moitié de la plaque de verre immergés, 6 ml de solution ont été ajoutés à la 55<sup>ème</sup> et 170<sup>ème</sup> heure (cercles marron sur les courbes de la Figure IV-4). Cet ajout de solution saturée a entraîné une diminution de la concentration et une modification de l'alimentation du cristal, en perturbant les mouvements de convection et le gradient de concentration au sein de la solution.

Entre chaque ajout de solution, la courbe de l'expérience CGC1.40% présente néanmoins deux régimes de diminution de hauteur du cristal avec à chaque fois les mêmes vitesses de diminution. Le premier régime est rapide et non linéaire ( $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mmh}^{-1}$ ) et le second est plus lent et quasiment linéaire ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mmh}^{-1}$ ).

Afin de connaître la contribution des faces sommitale et basale dans la diminution de hauteur des cristaux, ces deux faces contraintes ont été observées par différentes techniques. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

### IV.3.2 Etat de surface de la face sommitale (001)

#### IV.3.2.1 CGC1.Sat

Avant expérience, la surface de la face est striée de rainures à bords nets, sans direction particulière. Le cristal présente des arêtes cassées et des angles droits (Figure IV-5a).

Après expérience, les rainures sont toujours présentes avec des bords sinueux. Elles semblent s'être élargies et former en surface un réseau de canaux. Les angles sont arrondis et les arêtes sont émoussées (Figure IV-5b).

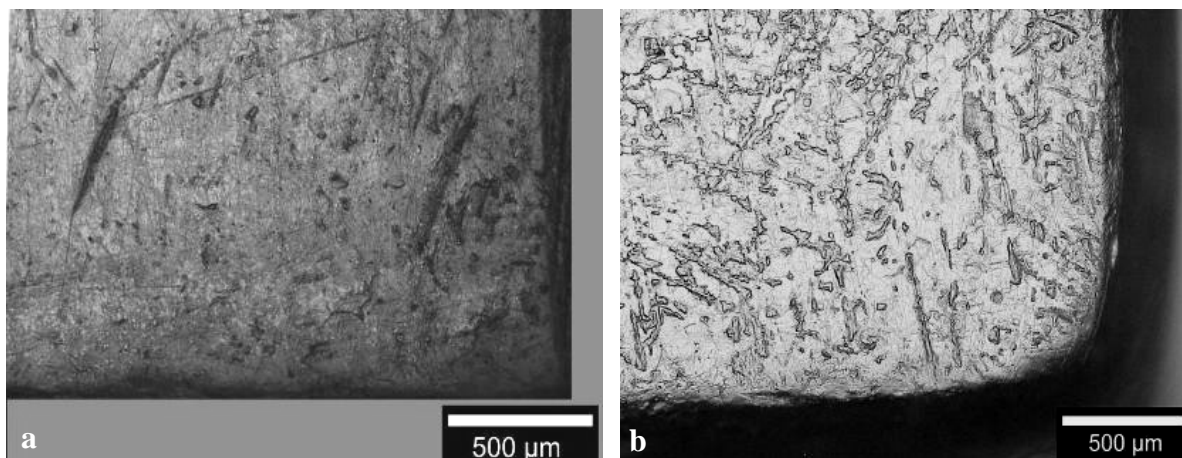


Figure IV- 5: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchi d'un angle de la face sommitale du cristal CGC1.sat avant (a) et après 300h d'expérimentation (b) ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ).

L'étude de la microrugosité montre que la face sommitale est traversée par de nombreuses microrainures régulièrement espacées, rectilignes et orientées. Elles forment des sillons à bords nets, ayant un profil carré ou pointu (Figure IV-6a).

Après expérience, les rainures ont disparu, et la surface apparaît cependant accidentée. Un relief légèrement arrondi forme des sillons à bords sinueux dont la profondeur moyenne a triplé (Figure IV-6b) et la largeur moyenne est environ 3,5 fois plus importante (Tableau IV-4). La rugosité quadratique moyenne (RMS) a augmenté (3,6 fois plus importante après expérience).

	Avant expérience	Après expérience	Variation (%)
Profondeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$0,160 \pm 0,060$	$0,480 \pm 0,070$	+ 200
Largeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$1,320 \pm 1,100$	$4,7 \pm 0,5$	+ 256
RMS moyenne ( $\mu\text{m}$ )	$0,105 \pm 0,035$	$0,380 \pm 0,099$	+ 261

Tableau IV- 4 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC1.Sat.

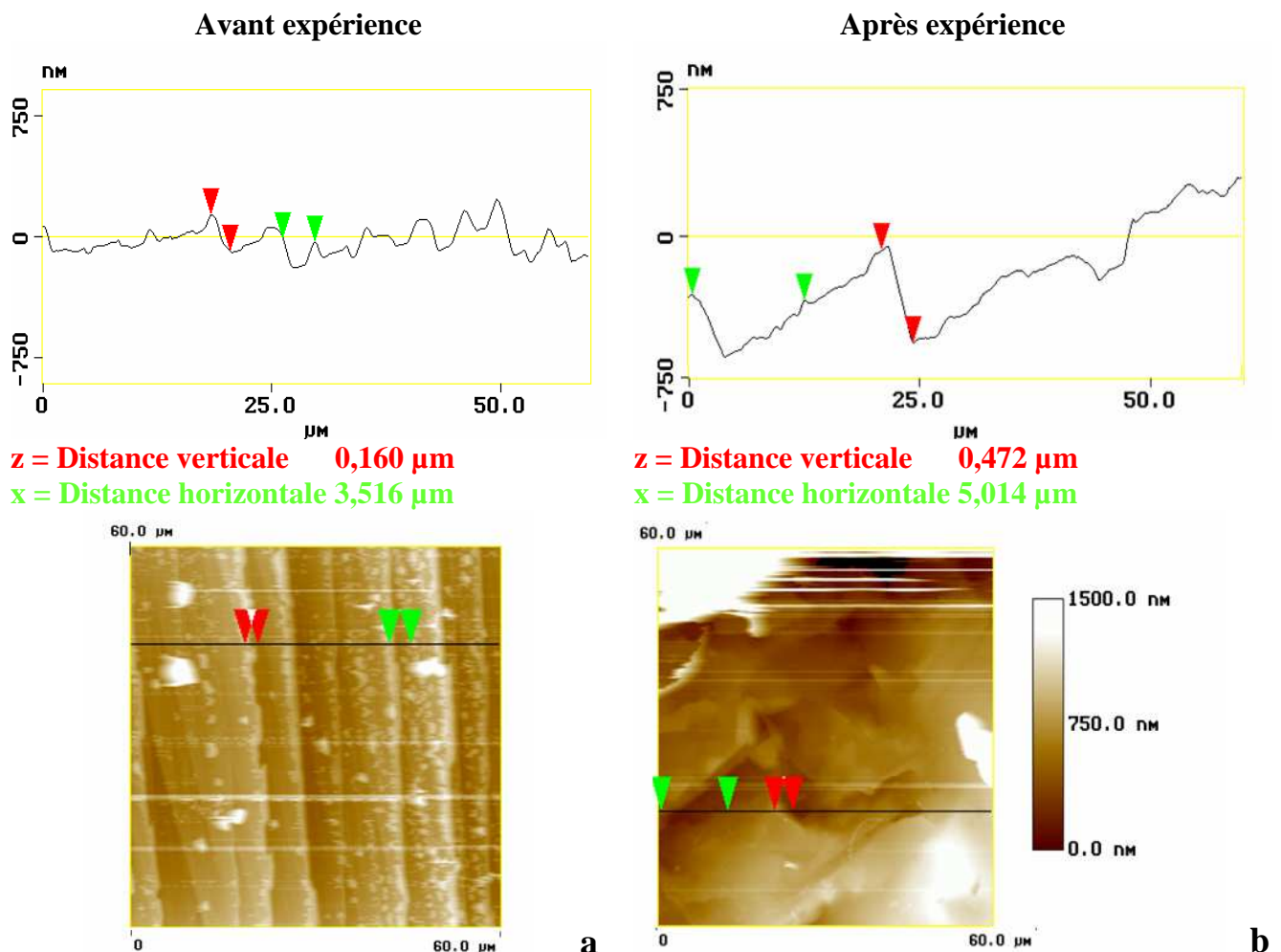


Figure IV- 6 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. Sat ( $T=20^\circ\text{C}$ ).

Par analogie avec les mesures et les observations effectuées sur les cristaux en conditions de dissolution, la face sommitale de CGC1.sat semble s'être dissoute.

#### IV.3.2.2 CGC1.60%

Avant expérience, de nombreux gradins macroscopiques à bords vifs (de hauteur maximale de  $0,088 \pm 0,001$  mm) formés par le clivage et des rainures créées lors de la manipulation des cristaux sont présents en surface. Les angles sont droits et les arêtes sont vives (Figure IV-7a).

Après expérience, la plupart des marques de clivage ont disparu. Les gradins les plus hauts, présentant alors des bords d'aspect sinueux, sont encore visibles en surface (la hauteur maximale de gradin est de  $0,065 \pm 0,001$  mm). Les angles sont arrondis et les arêtes sont émoussées (Figure IV-7b).

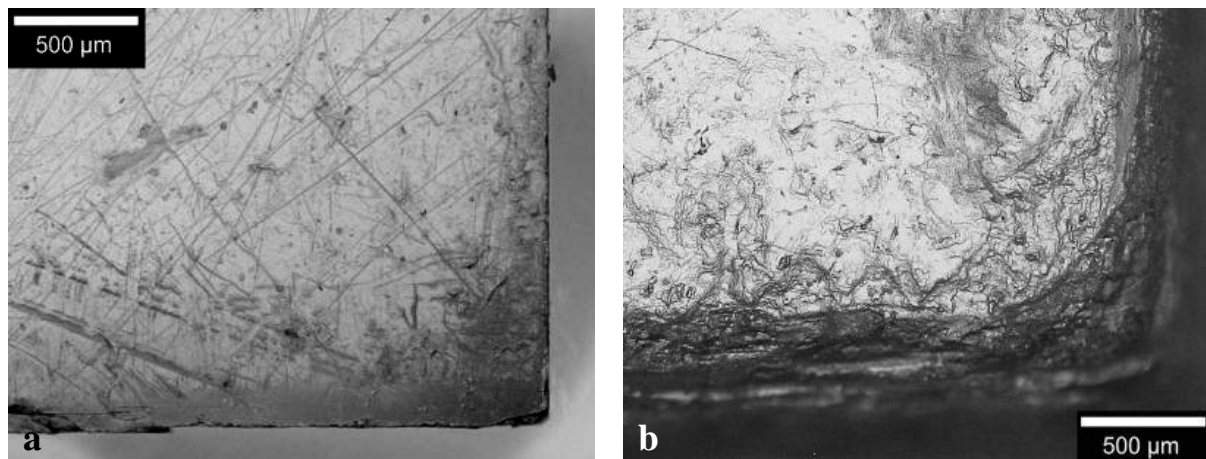


Figure IV- 7: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face sommitale du cristal CGC1.60% avant expérience (a) et après 300h d'expérience (b) (T= 20°C HR = 60%)

L'étude de la microrugosité à la surface des gradins, montre, en AFM avant expérience, la présence de nombreuses microrainures rectilignes, sans direction particulière (Figure IV-8a). Ces microrainures ont formée des sillons à bords nets, de forme aigüe (Profil de microrugosité figure IV - 8).

Après expérience, La surface apparaît beaucoup plus accidentée. Quelques sillons, les plus profonds, sont encore visibles mais présentent une forme arrondie (Figure IV-8b) et des bords irréguliers dentelés. Leur profondeur moyenne a augmenté (3,8 fois plus importante) ainsi que leur largeur moyenne (3,1 fois plus importante) (Tableau IV-5). La rugosité quadratique mesurée est 3,2 fois supérieure après expérience.

	Avant expérience	Après expérience	Variation (%)
Profondeur moyenne des sillons (μm)	$0,182 \pm 0,100$	$0,701 \pm 0,240$	+ 285
Largeur moyenne des sillons (μm)	$1,350 \pm 0,097$	$4,2 \pm 2,0$	+ 211
RMS moyenne (μm)	$0,150 \pm 0,020$	$0,480 \pm 0,050$	+ 220

Tableau IV- 5 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC.60%.

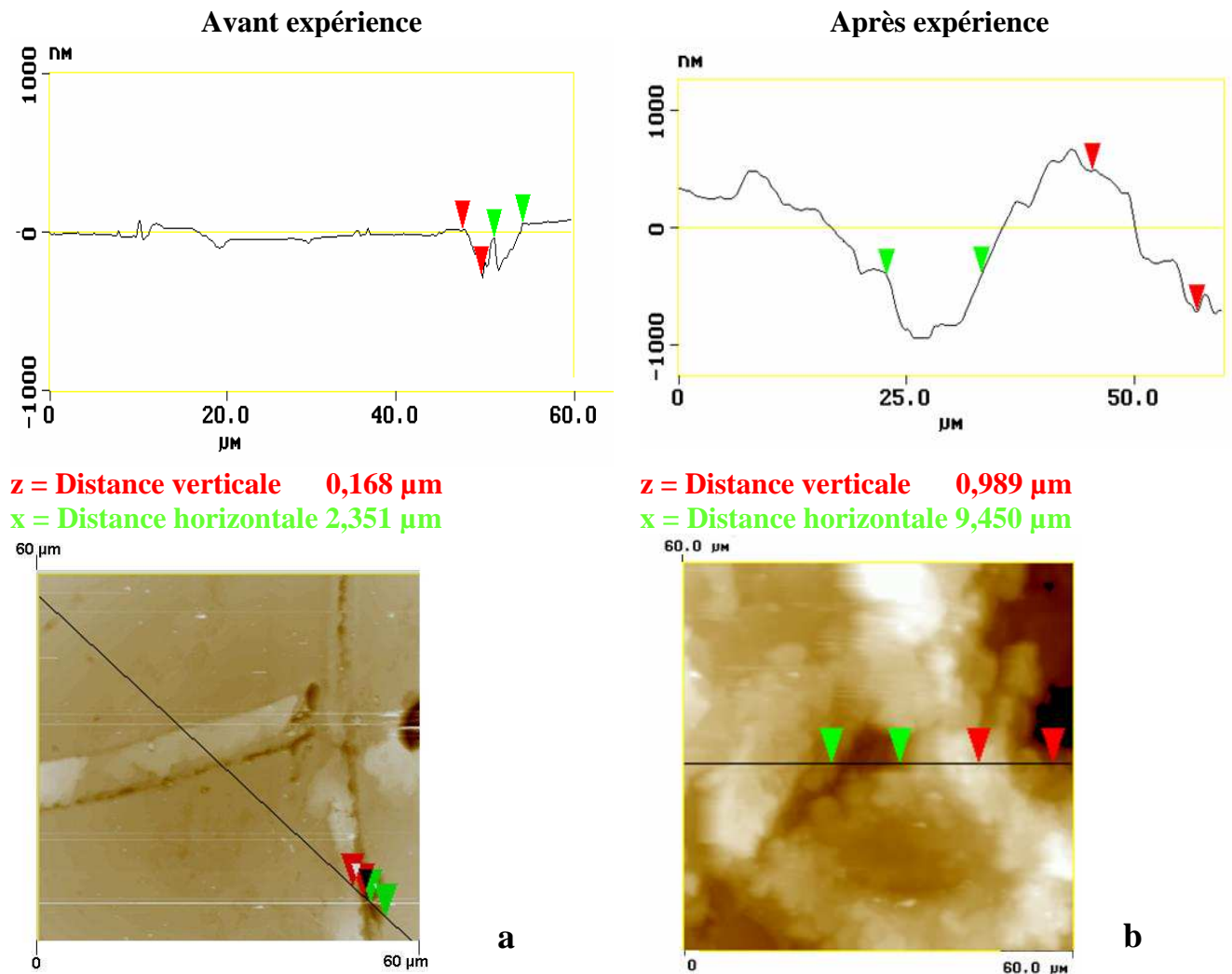


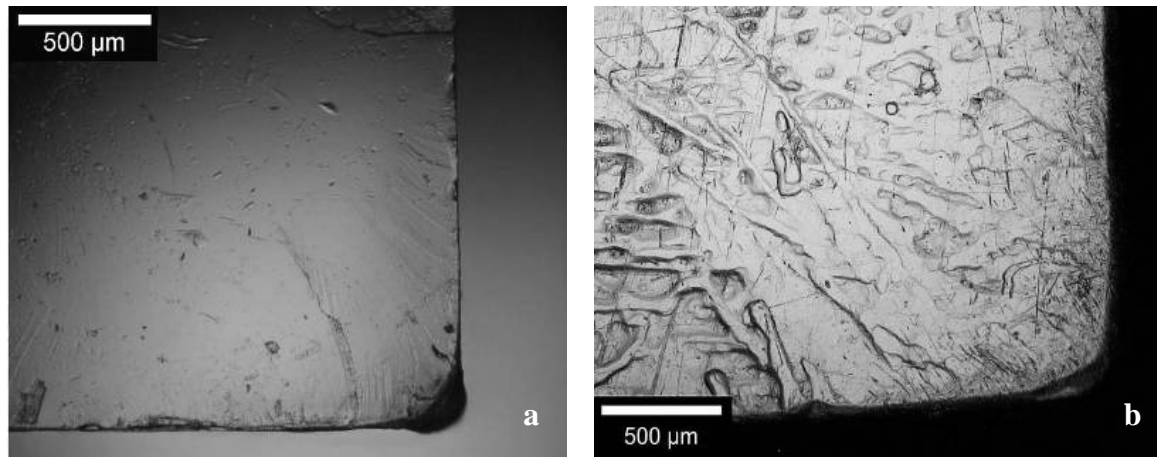
Figure IV- 8 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. 60%. (T= 20°C HR = 60%)

Par analogie aux mesures de microrugosité et aux observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution, la face sommitale du cristal CGC1.60% semble s'être dissoute.

#### IV.3.2.3 CGC1.40%

Avant expérience, la surface présente peu de marque de clivage et quelques rainures formées lors de la manipulation des cristaux sont présentes. Les angles sont droits et les arêtes sont vives (Figure IV-9a).

Après expériences, de nettes rainures sont encore présentes (figure IV-9b). Des canaux perpendiculaires entre eux avec des bords réguliers se sont formés et décrivent un réseau sur la totalité de la surface (Figure IV-9b). Les angles se sont arrondis et les arêtes émoussées.



**Figure IV- 9: Vue en microscopie photonique en lumière transmise d'un angle de la face (001) avant expérience (a) et après expérience (b) du cristal CGC1.40%. (T= 20°C HR = 40%)**

L'étude de la micrugosité de surface, avant expérience, montre de nombreuses microrainures, sans direction particulière. Elles forment des sillons rectilignes à bords nets. Ces sillons ont soit un profil en V pointu, soit en U arrondi (Profil de micrugosité Figure IV-10).

Après expérience, des microrainures rectilignes sont encore présentes (elles ont sûrement été faites après la sortie du cristal lors de leur transport pour leur analyse. En effet, le KCl est un cristal mou et se raille facilement). La surface peut être décrite par un relief dont les bords sont ronds (Figure IV-10b). Les vallées ainsi formées sont arrondies. Leur profondeur moyenne et leur largeur moyenne ont augmenté (respectivement, 4,1 et 3,7 fois plus importante après expérience) (Tableau IV-6).

La rugosité quadratique moyenne (RMS) a augmenté (environ 5,5 fois plus importante après expérience).

	Avant expérience	Après expérience	Variation (%)
Profondeur moyenne des sillons (µm)	0,189±0,080	0,783 ± 0,115	+ 314
Largeur moyenne des sillons (µm)	1,80 ± 0,70	6,7 ± 1,6	+ 272
RMS moyenne (µm)	0,085± 0,015	0,470± 0,050	+ 452

**Tableau IV- 6 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face sommitale du cristal CGC1.40%.**

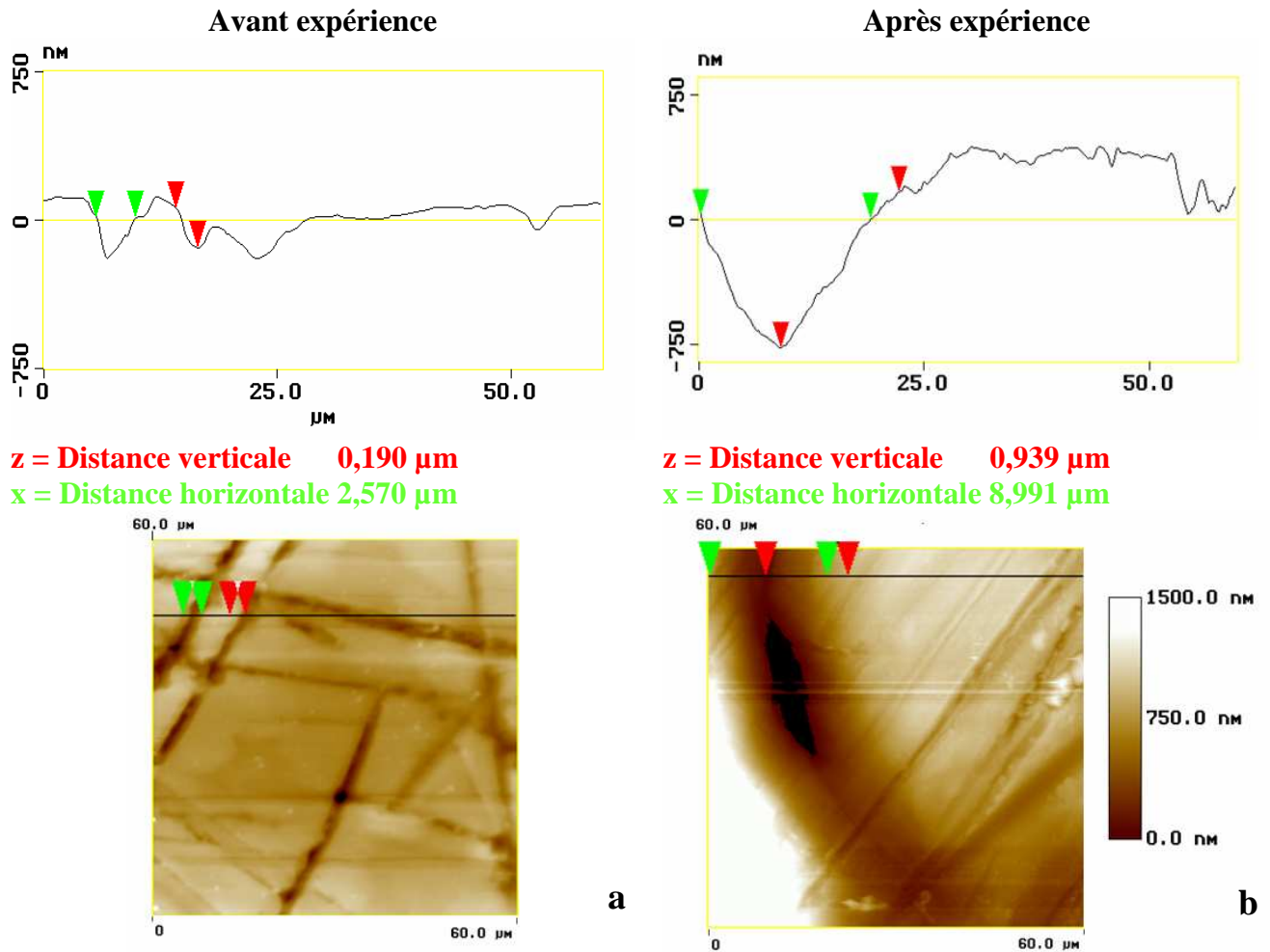


Figure IV- 10 : Images AFM d'une surface du centre de la face sommitale avant (a) et après (b) expérience du cristal CGC1. 40%. Exemples de profils de microrugosité de la surface de la face sommitale du cristal CGC1.40% avant (à gauche) et après expérience (à droite). ( $T = 20^\circ\text{C}$  HR = 40%).

Par analogie avec la variation des mesures de rugosité en condition de dissolution, la face sommitale de CGC1.40% semble s'être dissoute.

#### IV-3.2.4 Bilan des variations de l'état de surface des faces sommitales en fonction de la sursaturation des solutions

Sur la surface des cristaux CGC1.60%, la diminution de la hauteur des gradins ainsi que leur aspect sinueux et ondulant sont caractéristiques de la dissolution (cf chapitre II).

La surface de la face sommitale des cristaux CGC1.sat et CGC1.40% présente un réseau de canaux irrégulier qui semble s'être formé par l'élargissement des rainures présentes avant expérience.

Les mesures de la variation de la microrugosité montrent dans les trois cas une augmentation de la largeur moyenne, de la profondeur moyenne des sillons et de la RMS moyenne (Figure IV-11, IV -12, IV-13).

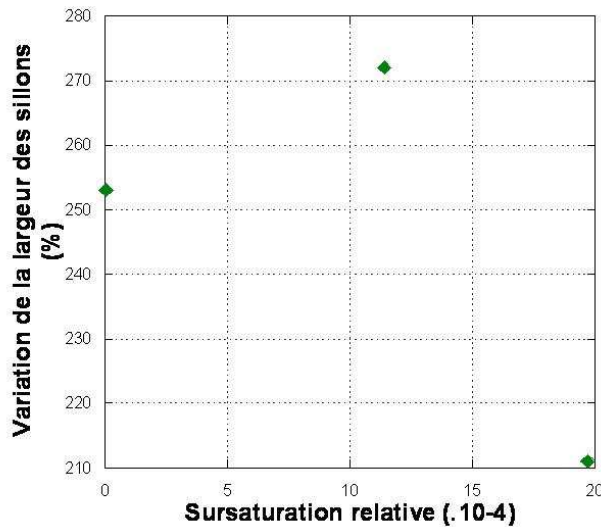


Figure IV- 11 : Variation de la largeur moyenne des sillons de la face sommitale des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative finale de la solution.

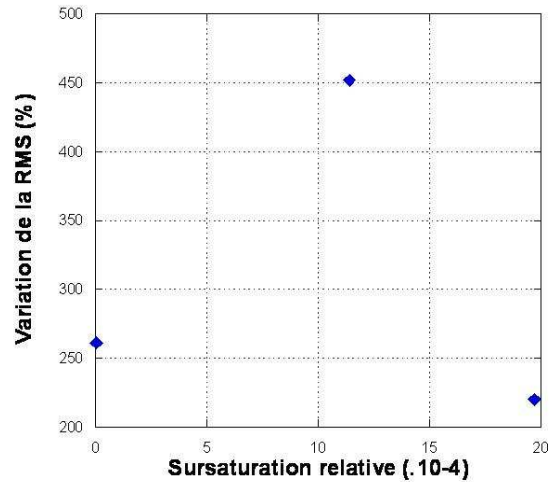


Figure IV- 12 : Variation de RMS de la face sommitale des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative finale de la solution.

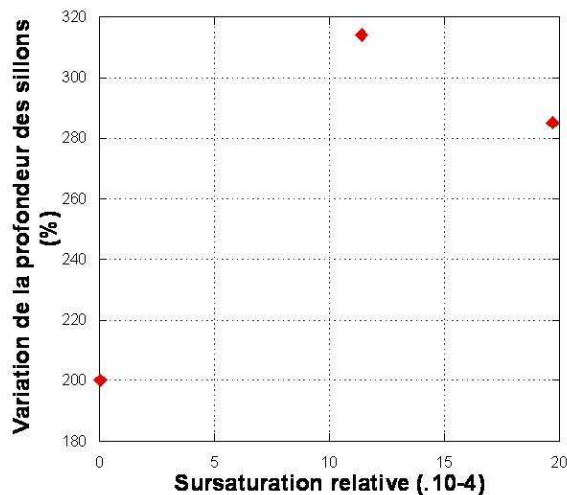


Figure IV- 13 : Variation de la profondeur moyenne des sillons de la face sommitale des cristaux CGC1.sat, CGC1.60% et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative finale de la solution.

Le cristal CGC1.40% (sursaturation relative finale  $11,4 \cdot 10^{-4}$ ) présente les augmentations les plus importantes de la profondeur moyenne, de la largeur moyenne des sillons et de la RMS de sa surface (Figure IV-11, IV-12, IV-13).

Le cristal CGC1.60% (sursaturation relative finale  $19,7 \cdot 10^{-4}$ ) présente les augmentations de RMS et de largeur des sillons les plus faibles (figure IV –11, IV-12).

D'après les observations et les mesures de microrugosité les faces sommitales des trois cristaux se sont dissoutes. La face sommitale du cristal CGC1.40% semble s'être la plus dissoute alors que la face sommitale du cristal CGC1.60% semble s'être la moins dissoute. Ces résultats sont en accord avec les mesures de variation de la hauteur des cristaux (cf figure IV-4).



### IV.3.3 Variation de l'état de surface de la face basale ( $00\bar{1}$ )

#### IV.3.3.1 CGC1.Sat

Avant expérience, des rainures orientées strient la totalité de la surface. Les arêtes sont vives et les angles sont droits (Figure IV-14a).

Après expérience, les rainures orientées se sont élargies. Elles forment un réseau sinueux et irrégulier de canaux particulièrement au niveau des arêtes (Figure IV-14b).

Une zone apparaît plus sombre au niveau de l'arête, elle correspond à la surcroissance des faces latérales. La surcroissance des faces latérales se situe en retrait par rapport à la face basale originelle. Ceci est confirmé par des observations réalisées en microscopie électronique à balayage.

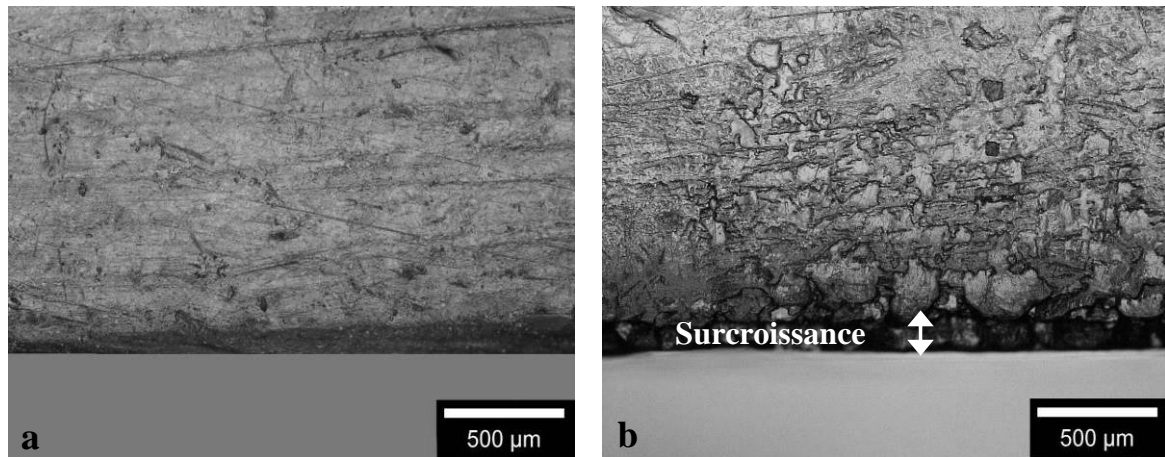


Figure IV- 14: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du bord de la face basale du cristal CGC1.Sat avant (a) et après 300h d'expérimentation (b) ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

La microrugosité étudiée après expérience a évolué (Figure IV-15). Les rainures rectilignes ont totalement disparu laissant place à une surface lisse traversée par quelques sillons dont la profondeur a légèrement augmenté, elle est 1,5 fois plus importante. Leur largeur moyenne a augmenté (1,5 fois plus importante après expérience) ainsi que la rugosité quadratique moyenne (RMS) (1,1 fois plus importante après expérience) (Tableau IV-7).

	Avant expérience	Après expérience	Variation (%)
Profondeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$0,241 \pm 0,060$	$0,371 \pm 0,080$	+ 54
Largeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$1,23 \pm 1,10$	$3,60 \pm 1,1$	+ 192
RMS moyenne ( $\mu\text{m}$ )	$0,105 \pm 0,035$	$0,115 \pm 0,020$	+9,5

Tableau IV- 7 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face basale du cristal CGC1.sat.



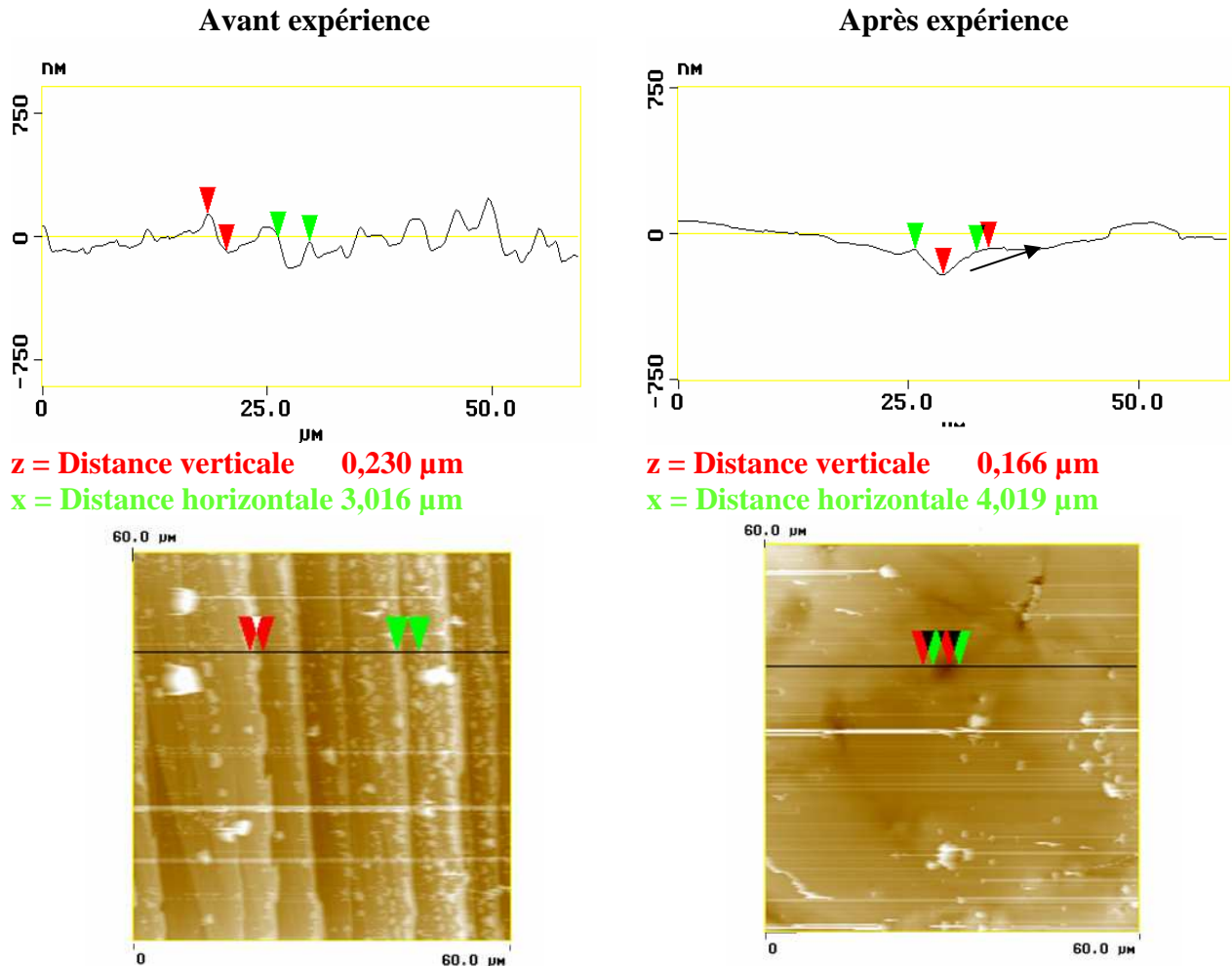
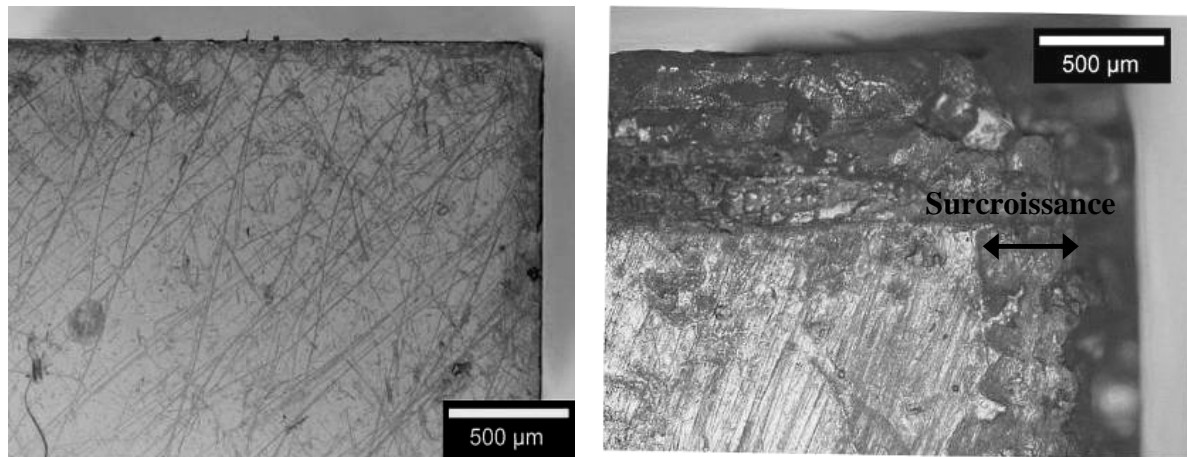


Figure IV- 15 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience ( à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. Sat. (T=20°C).

Par analogie aux observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution dans de l'eau distillée pure, les observations topographiques montrent que la face basale semble s'être fortement dissoute.

#### IV-3.3.2 CGC1.60%

Après expérience, les stries présentes en surface sont toujours visibles et semblent avoir gardé leur orientation (Figure IV-16). Des gradins d'aspect sinueux sont encore présents. La surcroissance des faces latérales (qui apparaît plus foncée) est visible au niveau des arêtes et des angles. Les observations en microscopie électronique à balayage ont permis de montrer que la surcroissance se situe en retrait par rapport à la face basale originelle.



**Figure IV- 16 : Vue en microscopie photonique d'un angle de la face basale ( $00\bar{1}$ ) avant (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1.60% ( $T=20^{\circ}\text{C}$  HR =60%)**

L'étude de la microrugosité de la face basale après expérience, révèle une surface des gradins beaucoup plus accidentée. Les sillons ainsi formés ont un aspect onduleux et totalement irrégulier (Figure IV-17). Leur largeur moyenne et leur profondeur moyenne ont augmenté (elles sont respectivement 2,3 et 3 fois plus importante après expérience) ainsi que la rugosité quadratique moyenne (RMS) (2,7 fois plus importante après expérience) (Tableau IV-8).

	Avant expérience	Après expérience	Variation (%)
Profondeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$0,180 \pm 0,100$	$0,554 \pm 0,240$	+ 207
Largeur moyenne des sillons ( $\mu\text{m}$ )	$1,350 \pm 0,097$	$3,15 \pm 0,90$	+ 133
RMS moyenne ( $\mu\text{m}$ )	$0,118 \pm 0,020$	$0,321 \pm 0,050$	+ 172

**Tableau IV- 8 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face basale du cristal CGC1.60%.**

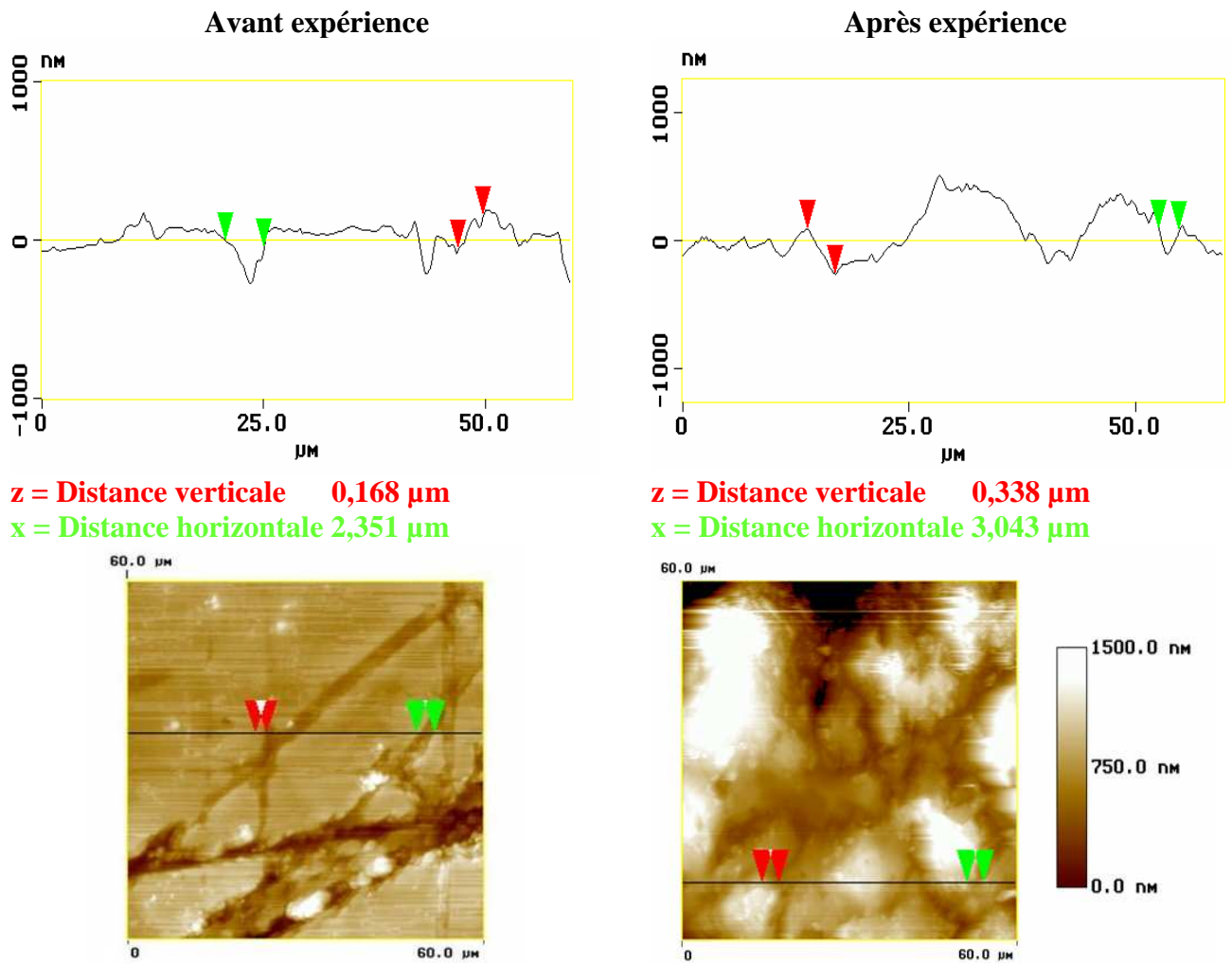


Figure IV- 17 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas gauche) et après (bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience (à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. 60%. ( $T=20^{\circ}\text{C}$  HR = 60%).

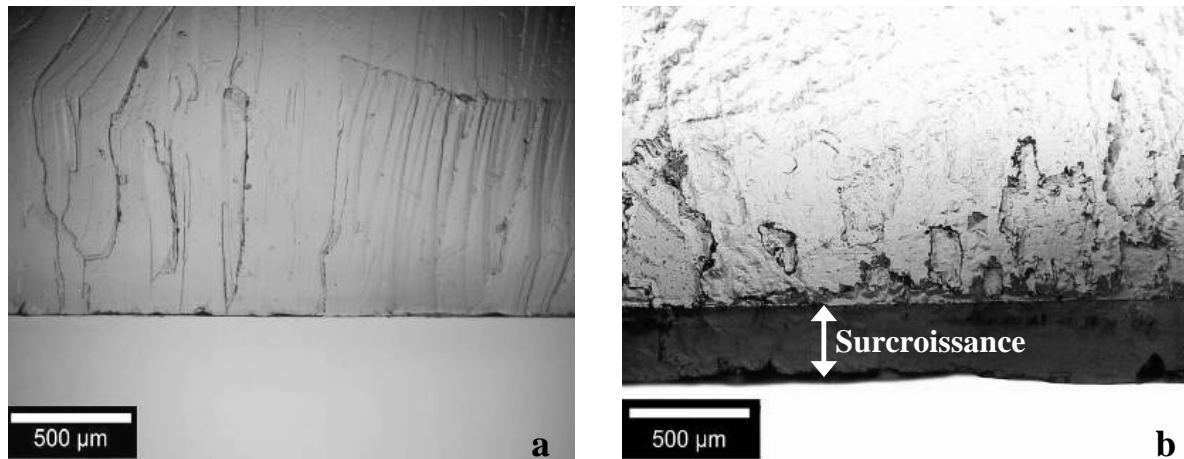
Par analogie aux observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution, la face basale du cristal CGC1.60% semble s'être dissoute.

### IV-3.3.3 GCG1.40%

Avant expérience, des rainures ont été formées au niveau des arêtes et des angles lors du clivage. Les arêtes sont vives et les angles sont droits (Figure IV-18a).

Après expérience, les rainures les plus profondes sont encore visibles. Elles sont courbes et ont un aspect sinueux (Figure IV-18b). Le centre de la face ne présente pas de changement significatif.

Sur la face basale apparaît une zone plus sombre (Figure IV-18b) qui correspond à la surcroissance des faces latérales. La surcroissance apparaît en retrait par rapport à la face basale originelle en microscopie électronique (cf annexe VI).



**Figure IV- 18 : Vue en microscopie photonique du bord de la face basale du cristal CGC1.40% avant (a) et après expérience (b). (T= 20°C HR = 40%)**

L'étude de la microrugosité de la surface de la face basale montre que les microrainures à bords nets ont disparu laissant place à une surface très accidentée. Les sillons ainsi formés sont arrondis (Figure IV-19). Leur profondeur moyenne et leur largeur moyenne ont augmenté de 2,6 et 3,05 respectivement. La rugosité quadratique moyenne (RMS) a augmenté (3,01 fois plus importante après expérience) (Tableau IV-9).

	Avant expérience	Après expérience	Variation (%)
Profondeur moyenne des sillons (μm)	0,189±0,080	0,499 ± 0,090	+ 164
Largeur moyenne des sillons (μm)	1,70 ± 0,70	5,2 ± 1,5	+ 205
RMS moyenne (μm)	0,085± 0,015	0,256± 0,055	+ 201

**Tableau IV- 9 : Tableau récapitulatif des mesures moyennes (largeur et profondeur des sillons, RMS) effectuées en AFM sur la face basale du cristal CGC1.40%.**

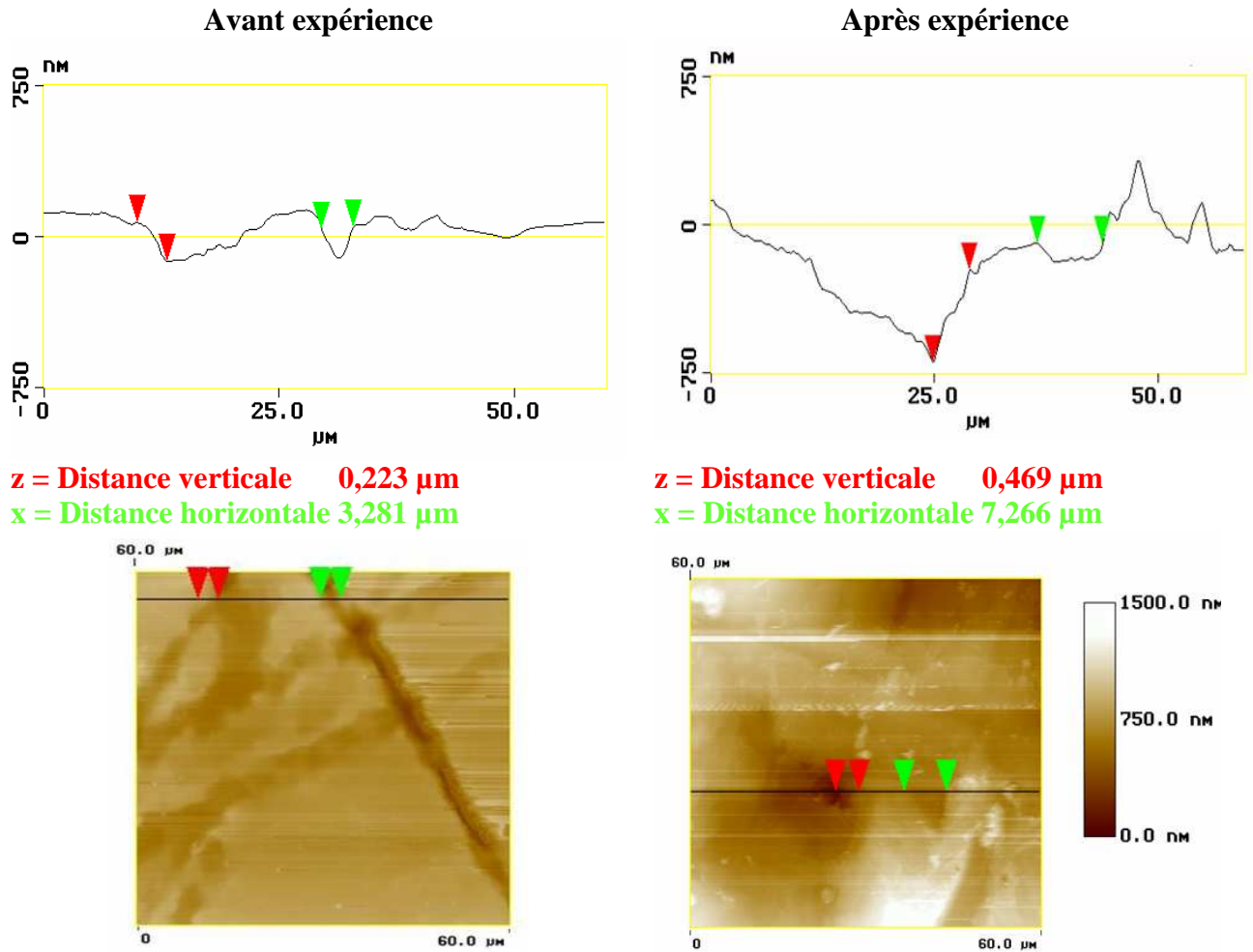


Figure IV- 19 : Images AFM d'une surface du centre de la face basale avant (bas Gauche) et après (Bas droit) expérience et exemples de profils de microrugosité en haut avant expérience ( à gauche) et après expérience (à droite) du cristal CGC1. 40%. (T=20°C HR = 40%)

Par analogie aux mesures de microrugosité et aux observations effectuées sur des cristaux en condition de dissolution, la face basale du cristal CGC1.40% s'est dissoute.

#### IV-3.3.4 Bilan du changement d'état de la face basale des cristaux en fonction de la sursaturation de la solution

L'augmentation de largeur moyenne des sillons de la face basale du cristal CGC1.sat est 1,3 fois plus importante que celle de la face basale du cristal CGC1.60% et 1,8 fois plus importante que celle de la face basale du cristal CC1.40%. La largeur des sillons augmente lorsque la sursaturation relative diminue (Figure IV-20).

La profondeur moyenne des sillons et la RMS a très peu augmenté pour la face basale du cristal CGC1.sat, alors que l'augmentation de la profondeur moyenne et de la RMS de la face basale des cristaux CGC1.60% et CGC1.40% est importante (Figure IV-21, IV-22).

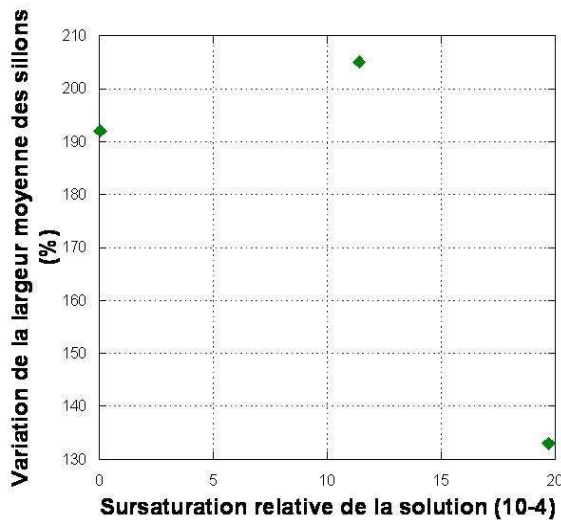


Figure IV- 20 : Variation de la largeur moyenne des sillons des faces basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative de la solution.

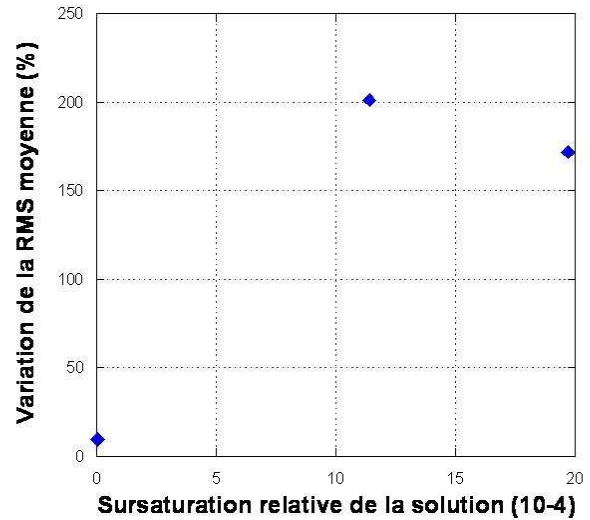


Figure IV- 21 : Variation de la RMS des faces basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative de la solution.

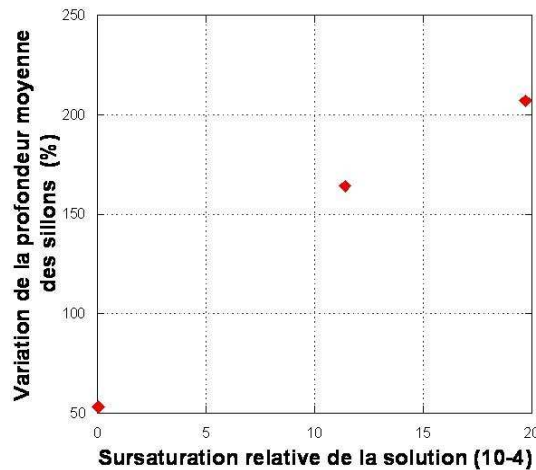


Figure IV- 22 : Variation de la profondeur moyenne des sillons des faces basales des cristaux CGC1.sat, CGC1.60%et CGC1.40% en fonction de la sursaturation relative de la solution.

Le cristal CGC1.40% présente l'augmentation de la rugosité quadratique moyenne, de la RMS et profondeur moyenne des sillons les plus importantes. Il semblerait que la face basale du cristal CGC40% se soit plus dissoute que la face basale du cristal CGC1.60%.

Les images obtenues en AFM de la face basale de CGC1.Sat sont similaires à celles obtenues dans les expériences de dissolution de cristaux dans de l'eau pure distillée. Dans ces expériences préliminaires, la forte dissolution entraîne une chute de la RMS et une diminution de la profondeur des sillons. Par analogie, il semble que la face basale de CGC1.sat se soit plus fortement dissoute que la face basale de CGC1.60% et CC1.40%.

### IV 3.3.5 Comparaison des faces basales et sommitales

D'après les résultats obtenus en microtopographie, et par analogie aux mesures réalisées sur des cristaux en condition de dissolution, il semblerait que toutes les faces sommitales et basales des cristaux dans les différentes expériences se soient dissoutes.

Les faces sommitales se seraient plus dissoutes que les faces basales. Cette dissolution moins grande des faces basales pourrait être due à la concentration de la solution plus importante à la base du cristal causée par un gradient de concentration.

Les faces sommitale et basale du cristal CGC1.40% se sont le plus dissoutes. En effet, ce cristal présente l'augmentation la plus importante de la largeur moyenne, de la profondeur moyenne des sillons et de la RMS des surfaces.

### **IV.3.4 Variation de hauteur d'un cristal sous charge : généralisation à l'ensemble des cristaux.**

Tous les cristaux montrent une diminution de hauteur ( $\Delta z_c$ ) après 300h d'expérimentation (Figure IV-23). Le comportement général de diminution de hauteur des cristaux CGC1.sat et CGC1.60% suivant deux régimes est identique. Les caractéristiques de chaque régime sont décrites dans le tableau IV-10. En revanche le comportement des cristaux CGC40% différent.

Dans la série réalisée à 60% les cristaux présentent tous le même comportement. Ce comportement est similaire à celui exposé.

A saturation le cristal CGC3.sat diffère légèrement des deux autres qui sont similaires. Ce cristal présente la macrorugosité (gradins) la plus haute en début d'expérience qui expliquerait, par analogie avec les résultats du chapitre précédent, la diminution de hauteur la plus importante après 300h.

Le comportement des deux cristaux des expériences réalisées à 40% sont différents. Dans les deux expériences, des germes ont nucléé diminuant la concentration de la solution se traduisant par une diminution de la hauteur.

A la 55<sup>ème</sup> et la 170<sup>ème</sup> heure, 6ml de solution ont été ajoutés dans les deux cas. Entre chaque ajout de solution le comportement de CGC1.40% se décrit selon deux régimes de diminution de hauteur comme explicité §3.1 ce qui montre un comportement globalement similaire au cristaux CGC1.60% et CGC1.sat. En revanche, après le premier ajout de solution, la hauteur de CGC2.40% augmente de 17,2  $\mu\text{m}$  pendant 92 heures (jusqu'au second ajout de solution). Après le deuxième ajout de solution saturée, il y a une diminution de hauteur du cristal quasiment linéaire. Ceci pourrait être dû au soulèvement du cristal à cause de vibrations.



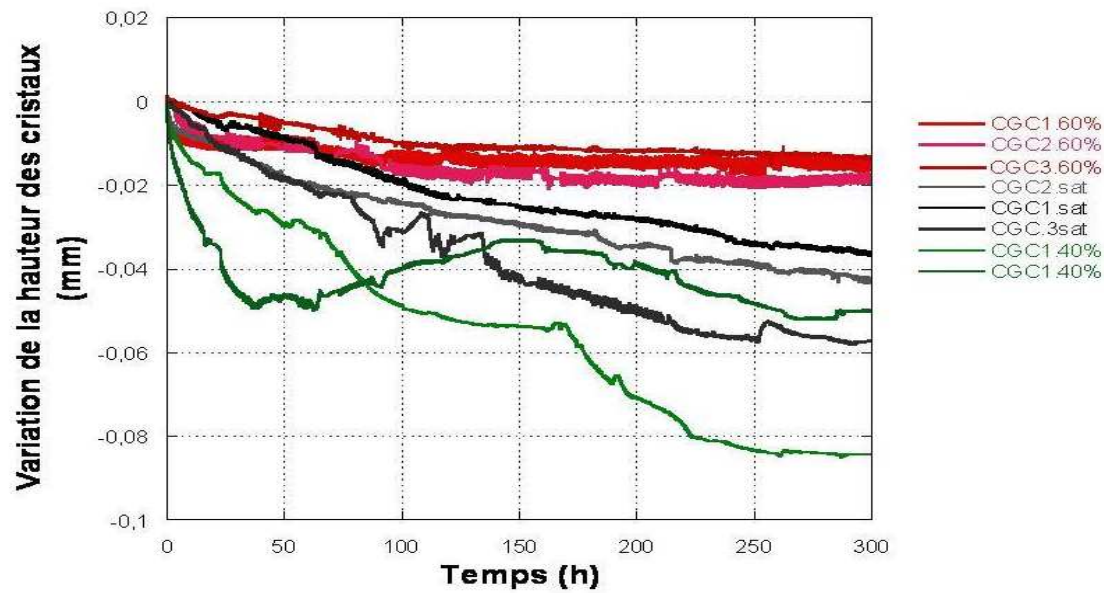


Figure IV- 23 : Hauteur des cristaux grossièrement clivés CGCsat, CGC60% et CGC40% obtenues *in-situ* à l'aide d'un palpeur incrémental pendant 300h, corrigées des variations dues au fluage et de l'appareillage (T= 20°C) .

		Premier régime			Second régime	
	Diminution de hauteur ( $\Delta z_c$ ) après 300h ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Durée (h)	Variation de la hauteur du cristal ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Vitesse globale de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )	Variation de la hauteur du cristal ( $\cdot 10^{-3}$ mm)	Vitesse de diminution de la hauteur ( $\text{mm h}^{-1}$ )
<b>CGC1.60%</b>	- 16,6 $\pm$ 0,4	80	12,5 $\pm$ 0,4	1,56. $10^{-4}$	4,1 $\pm$ 0,4	1,10. $10^{-5}$ R <sup>2</sup> = 0,96
<b>CGC2.60%</b>	- 17,7 $\pm$ 0,4	90	15,2 $\pm$ 0,4	1,68. $10^{-4}$	4,0 $\pm$ 0,4	1,45. $10^{-5}$ R <sup>2</sup> = 0,5
<b>CGC3.60%</b>	- 13,5 $\pm$ 0,4	100	10,0 $\pm$ 0,4	2,00. $10^{-4}$	2,9 $\pm$ 0,4	1,31. $10^{-5}$ R <sup>2</sup> = 0,78
<b>CGC1.Sat</b>	- 36,5 $\pm$ 0,4	115	21,8 $\pm$ 0,4	1,89. $10^{-4}$	14,7 $\pm$ 0,4	8,01. $10^{-5}$ R <sup>2</sup> =0,98
<b>CGC2.Sat</b>	- 57,1 $\pm$ 0,4	95	28,7 $\pm$ 0,4	3,00. $10^{-4}$	44,4 $\pm$ 0,4	1,30. $10^{-5}$ R <sup>2</sup> =0,91
<b>CGC3.Sat</b>	- 41,1 $\pm$ 0,4	45	16,6 $\pm$ 0,4	3,60. $10^{-4}$	25,9 $\pm$ 0,4	9,73. $10^{-5}$ R <sup>2</sup> =0,92

Tableau IV- 10 : Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux grossièrement clivés CGC1 sat et CGC60% (T=20°C).



#### IV.4 Bilan de l'influence de la variation de sursaturation de la solution sur le comportement d'un cristal sous charge

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent (expériences menées à 80% d'humidité relative) ont été pris en compte afin de dresser un bilan de l'influence de la sursaturation relative de la solution sur le comportement d'un cristal sous charge.

##### IV.4.1 Influence de la vitesse d'évaporation sur la sursaturation relative finale

Dans les expériences réalisées sans évaporation, à 80% et 60%, la diminution de l'humidité relative a permis l'augmentation de la vitesse d'évaporation et par conséquent l'augmentation de la sursaturation des solutions de KCl (figure IV-24). En revanche dans les expériences réalisées à 40% d'humidité relative, la sursaturation relative finale n'est pas significative d'une évaporation des 40ml de solution pendant 300h à cause de l'ajout de 12 ml de solution saturée et de la nucléation de germes. En revanche, par extrapolation des valeurs obtenues dans la figure IV-24, les expériences à 40% correspondent à une humidité relative évaluée à 78%. S'il n'y avait pas eu de précipitation de germes, la sursaturation théorique aurait été de  $30 \cdot 10^{-4}$ . Une telle sursaturation correspond à celle de la zone de germination.

Les expériences réalisées sans évaporation ont été menées en recouvrant la surface de la solution avec une couche d'huile de paraffine. Afin de comparer ces résultats avec les autres, on considèrera que la solution se trouve en équilibre avec une humidité relative de 85,1% dans l'enceinte. En effet, nous avons vu dans le chapitre II que 85,1% d'humidité relative correspondait à l'humidité relative d'équilibre d'une solution saturée de KCl.

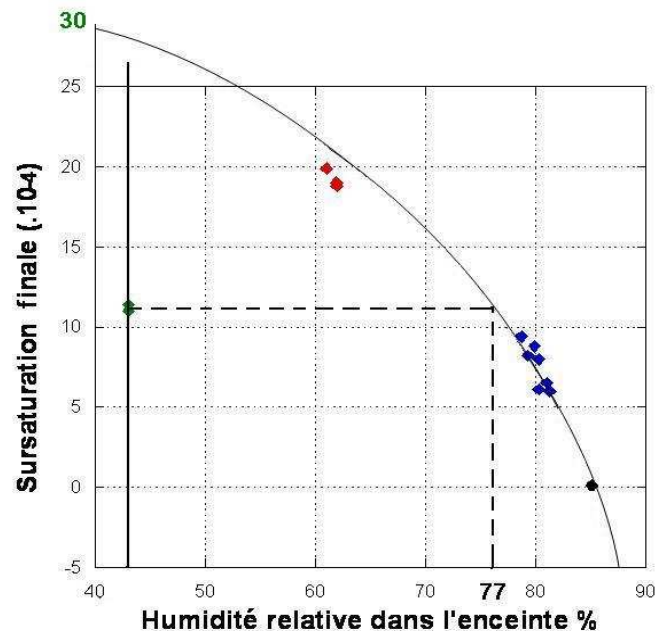


Figure IV- 24 : Sursaturation relative finale en fonction de l'humidité relative dans l'enceinte ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ).

##### IV.4.2 Influence de la sursaturation sur le gain de poids des cristaux.

Les cristaux ont cru, confirmant les conditions de croissance dans lesquelles ont été menées les expériences. Le bilan massique est linéairement corrélé avec l'augmentation de la sursaturation relative finale des solutions. Ceci est vérifié pour les expériences menées à 80%

et 60% d'humidité relative et lorsque la solution reste à saturation. En revanche ce n'est pas le cas pour les expériences réalisées à 40% car les valeurs de sursaturation finales obtenues ne sont pas significatives, comme expliqué précédemment (Figure IV-25). En extrapolant les gains de poids obtenus dans les expériences réalisées à 40%, on remarque que les valeurs corrigée correspondent à une sursaturation de  $30 \cdot 10^{-4}$ . Dans les expériences réalisées à saturation, les cristaux présentent un gain de poids. Ceci montre qu'à saturation l'application d'une charge entraîne des changements.

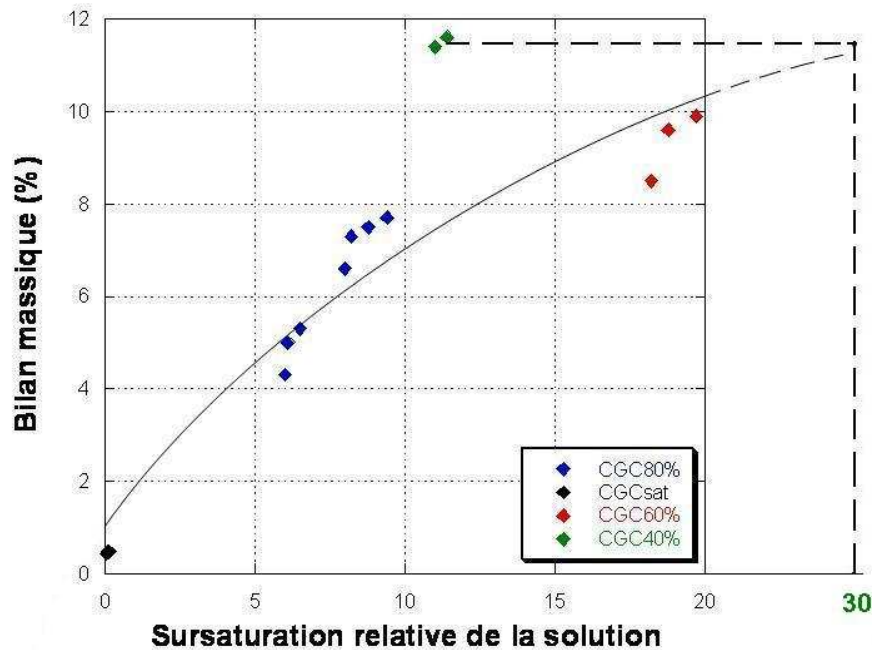


Figure IV- 25 : Bilan massique de tous les cristaux grossièrement clivés en fonction de la sursaturation relative finale des solutions ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , 300h d'expérimentation).

### IV.4.3 Comportement des faces latérales des cristaux en fonction de la sursaturation des solutions

Dans toutes les expériences, le cristal de faciès, initialement cubique, adopte un faciès de trapèze à base tronquée à la fin de l'expérience. Ce changement général de faciès est causé par deux paramètres : d'une part par un gradient de concentration vertical conduisant à une croissance plus rapide de la base des faces latérales et d'autre part, par la répartition hétérogène de la contrainte (cf chapitre III-5).

Les sursaturations relatives finales des solutions obtenues dans les expériences à 40% n'étant pas significatives, les résultats de ces expériences n'ont pas été pris en compte.

La croissance de la base des faces latérales est fonction de la sursaturation de la solution. Elle augmente lorsque la sursaturation de la solution augmente (Figure IV-26).

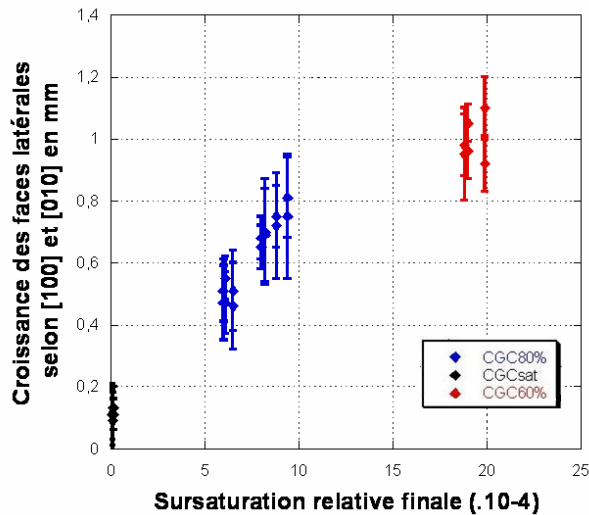


Figure IV- 26 : Croissance de la base des faces latérales des cristaux des expériences réalisées à 80%, à 60% à 40% et à saturation en fonction de la sursaturation.

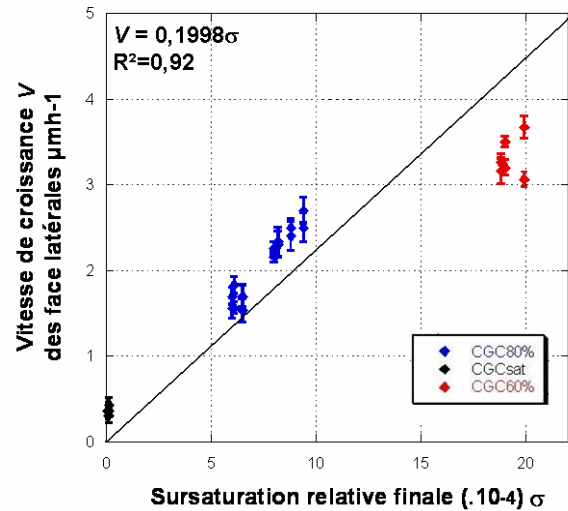


Figure IV- 27 : Vitesse de croissance de la base des faces latérales ( $v$ ) en fonction de la sursaturation de la solution ( $\sigma$ ).

Les vitesses de croissance ( $V$ ) de la base des cristaux sont linéairement corrélées avec la sursaturation relative finale des solutions ( $\sigma$ ) (Figure IV-27). Ces résultats sont en accord les résultats de la littérature (Haneveld, 1971 ; Qian *et al.*, 1989 ; König et Emons, 1987).

D'après Tengler & Mersmann (1983) et Nielsen (1984), le mécanisme de croissance du KCl est contrôlé par le transfert de matière. D'après König & Emons (1987), le mécanisme de croissance de ce sel dépend des conditions de cristallisation. A faible sursaturation et faible vitesse du flux de la solution, la croissance est contrôlée par le transfert de matière. En revanche, à forte sursaturation et forte vitesse du flux de la solution, la croissance est contrôlée par l'intégration de surface des unités de croissance. Les expériences présentées ci-avant ont été réalisées avec de faibles sursaturations relatives (maximum mesuré 0,0019), en milieu stagnant, ce qui augmente l'épaisseur de la couche limite de diffusion (Onuma *et al.*, 1989), limitant ainsi le transfert de matière de la solution vers la surface du cristal en croissance. Les cristaux utilisés présentent de nombreux défauts de surface, ce qui facilite l'intégration des unités de croissance en surface du cristal (Boistelle, 1985).

La croissance de la base des faces latérales est contrôlée par le transfert de matière de la solution vers la couche limite de diffusion.

Le sommet des faces latérales de tous les cristaux s'est dissout. La dissolution maximale se fait pour les expériences menées sans évaporation (Figure IV-28). En revanche la dispersion des valeurs ne nous permet pas de corréler la variation de largeur du sommet des faces latérales avec la sursaturation de la solution. Cette dispersion pourrait être due à l'hétérogénéité de l'état de surface de la face sommitale des cristaux. La contrainte répartie différemment au niveau des angles et des arêtes provoquerait une dissolution différente dans chaque cas.

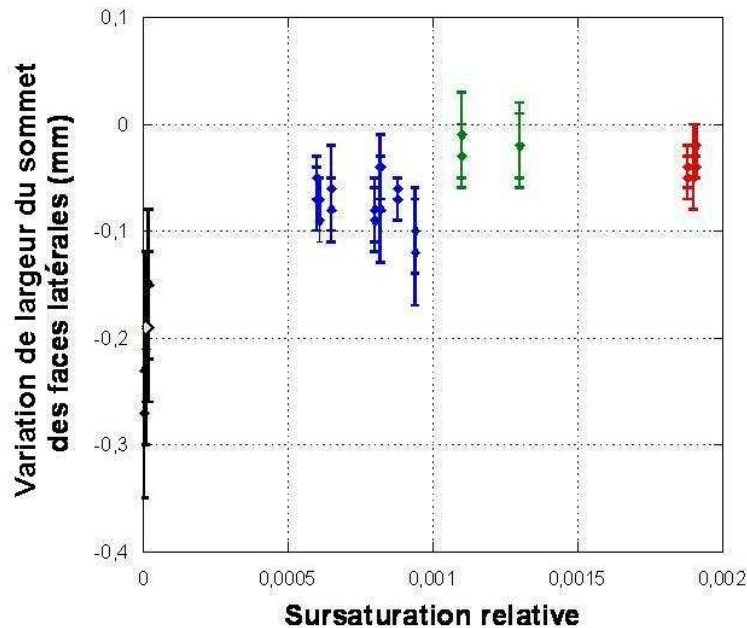


Figure IV- 28 : Variation de la largeur du sommet des faces latérales en fonction de la sursaturation de la solution.

#### IV.4.4 Comportement des cristaux dans la direction [001] de la charge en fonction de la sursaturation

Quelque soit la sursaturation finale, la hauteur de tous les cristaux a diminué. A cause des problèmes rencontrés dans les expériences réalisées à 40%, les résultats obtenus pour ces expériences ne seront donc pas utilisés dans ce paragraphe.

Pour toutes les expériences, l'état de surface de la face sommitale (001) et de la face basale ( $00\bar{1}$ ) a changé. Sur les faces sommitales, les angles se sont arrondis, les arêtes se sont émoussées. Sur les deux faces contraintes, la macrorugosité de surface a diminué et les gradins ont acquis un aspect sinueux. Les rainures se sont élargies et forment un réseau de canaux irréguliers. La différence entre avant et après expérience est marquée par une morphologie différente des traces sur la surface des faces : initialement en lignes droites et finalement courbes. Ces changements d'état de surface sont caractéristiques d'une dissolution. La surcroissance des faces latérales se trouve toujours en retrait par rapport à la face basale originelle. Aucun face basale creuse ne s'est formée après expérience comme l'avaient observé Lavalley (1853), Becker et Day (1905) et Taber (1916).

Au niveau de la microrugosité, la rugosité quadratique moyenne RMS, la largeur et la profondeur moyenne des sillons ont augmenté pour toutes les expériences.

D'après les mesures de microrugosité, et par analogie avec les mesures réalisées sur des cristaux en condition de dissolution, la face sommitale des cristaux CGC.40% et CGC.60% et CGC.sat s'est plus dissoute que leur face basale respective. Ceci est corroboré avec la dissolution du sommet des faces latérales. La concentration de la solution étant plus importante à la base du cristal, à cause du gradient, la dissolution y a été moins importante.

Dans les expériences réalisées à 80%, 60% d'humidité relative et sans évaporation (85,1%) la diminution finale du cristal selon [001]<sup>††††</sup>, ( $\Delta z_c$ ), est linéairement corrélée avec la sursaturation relative finale de la solution (Figure IV-29).

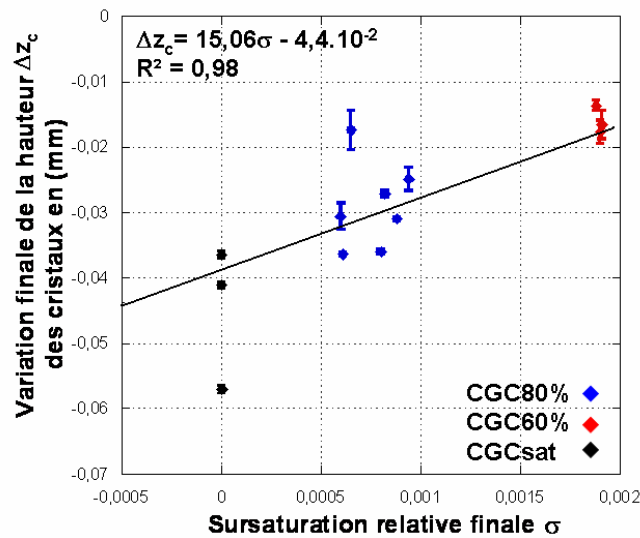


Figure IV- 29 : Variation finale de la hauteur ( $\Delta z_c$ ) des cristaux en fonction de la sursaturation relative finale ( $\sigma$ ) après 300h d'expérimentation ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

La dissolution n'est pas linéaire et s'effectue selon deux régimes. Un premier régime rapide et non linéaire et un second plus lent et quasi linéaire<sup>§§§§</sup>.

Dans le premier régime, les vitesses de dissolution sont similaires quelque soit la sursaturation relative (Figure IV-30). Seuls les cristaux CGC6.80% et CGC7.80% diffèrent et présentent une vitesse de dissolution importante pour une sursaturation équivalente aux autres cristaux grossièrement clivés. Ceci est du à la forte macrorugosité de leur surface comme explicité dans le chapitre précédent.

La vitesse de dissolution dans le premier régime ne dépend donc pas de la sursaturation relative de la solution (Figure IV-30). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, elle dépend principalement de l'état de surface.

De plus, au départ de chaque expérience, la concentration de la solution est à saturation, il n'y a donc aucune différence entre les expériences.

<sup>††††</sup> La dissolution finale ( $\Delta z_c$ ), prend en compte la dissolution de la face basale et de la face sommitale, esurée par le palpeur incrémental.

<sup>§§§§</sup> Dans chaque régime, la vitesse de dissolution est calculée en prenant la moyenne entre la dissolution de la face basale et de la face sommitale.

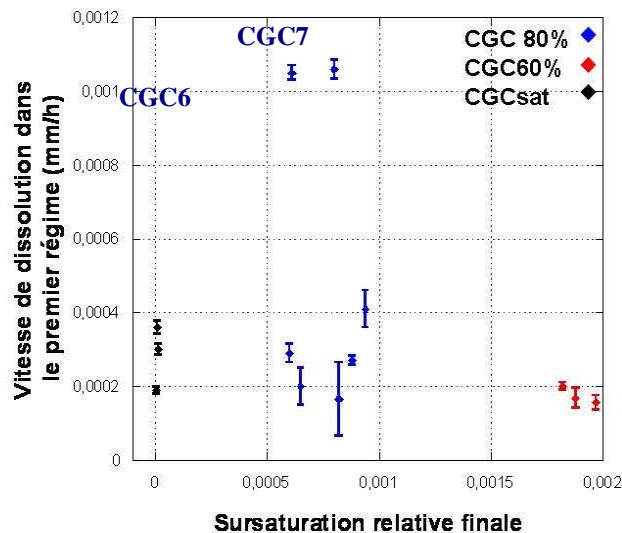


Figure IV- 30 : Variation de la vitesse de dissolution des cristaux dans le premier régime en fonction de la sursaturation relative finale de la solution (T = 20°C).

Dans le second régime, quelque soit la sursaturation, la vitesse de dissolution de tous les cristaux diminue par rapport au premier régime.

La vitesse de diminution de la hauteur est inversement corrélée avec la sursaturation de la solution (Figure IV-31) qui est donc un facteur déterminant dans le second régime.

La quantité de matière qui diffuse du film vers la solution environnante pour les expériences CGC.sat est deux fois plus importante que pour les expériences CGC.80% et huit fois plus grande pour les expériences CGC.60% (Figure IV-32). Lorsque la concentration de la solution environnante est élevée, le flux de soluté du film interfacial vers la solution environnante diminue (à travers le réseau de canaux formé sur les faces contraintes). En effet, ce flux de diffusion (J) est fonction du gradient de concentration entre le film interfacial et la solution environnante (équation de Fick, 1855<sup>\*\*\*\*\*</sup>). En revanche, aucun seuil n'a pu être déterminé, même en diminuant fortement l'humidité relative dans l'enceinte (expérience réalisée à 40%).

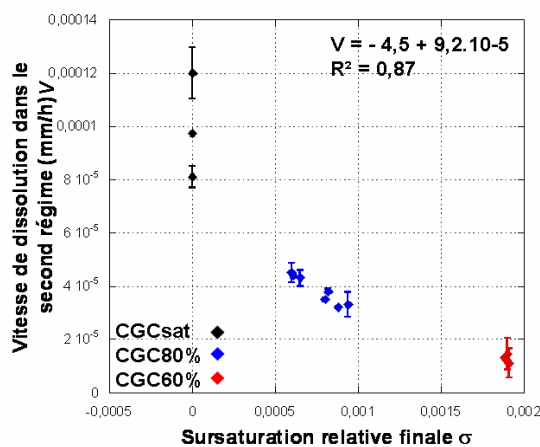


Figure IV- 31: Variation de la vitesse de dissolution dans le second régime en fonction de la sursaturation relative (T = 20°C).

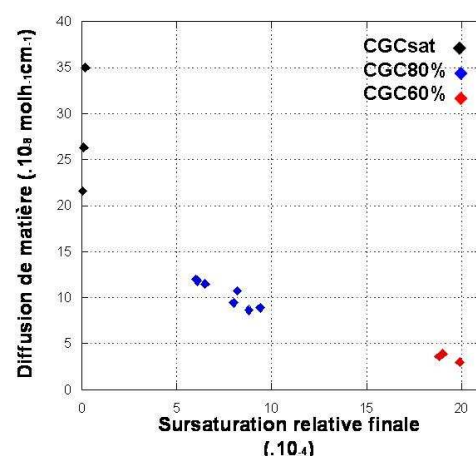


Figure IV- 32 : Flux de diffusion du soluté dissous par rapport à la sursaturation relative finale (T = 20°C).

\*\*\*\*\* L'équation de Fick  $j = \frac{D}{\delta} (C_f - C_s)$  avec D le coefficient de diffusion,  $\delta$  l'épaisseur du film,  $C_f$  la concentration dans le film et  $C_s$  la concentration dans la solution environnante.



Malgré l'augmentation de la concentration de la solution par évaporation, aucun équilibre (concentration dans le film interfacial égale à la concentration dans la solution) ni aucune croissance des faces contraintes (concentration de la solution supérieure à la concentration dans le film interfacial) n'a été observé. La nucléation de germes dans la solution (expériences réalisées à 40%) a fait chuter la concentration de la solution, supprimant la possibilité d'atteindre une sursaturation critique de la solution qui permettrait la croissance des faces contraintes. En effet, la zone de croissance d'un cristal de KCl sans apparition spontanée de germes (la zone métastable), est étroite et ne supporte qu'une faible sursaturation relative (Nylvlt *et al.*, 1970, Sarig, 1977, Mersmann & Bartosch, 1998, Kim & Mersmann, 2001) qui semblerait avoir été atteinte dans les expériences réalisées à 40%. Il n'est pas possible d'atteindre une sursaturation de la solution de KCl suffisante pour provoquer la croissance des faces contraintes sans que des germes apparaissent et fassent chuter la concentration de la solution.

#### IV.4.5 Contradictions des résultats expérimentaux de cette étude et de Correns et Steinborn (1939 - 1949)

Si on applique le modèle théorique de Correns et Steinborn (1949) aux cristaux CGC1.80%, CGC1.60%, CGC1.40% et CGC1.sat où la sursaturation est respectivement  $8.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.9 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-3}$  et  $0.05 \cdot 10^{-4}$ , la pression qu'il faudrait appliquer pour que les cristaux soient en équilibre serait respectivement de 58,3kPa, 130kPa, 73kPa et 777 Pa. Les cristaux croissant en de-ça et se dissolvant au-delà (Figure IV-33).

Les résultats obtenus pour les expériences réalisées à saturation sont en accord avec les prédictions théoriques de Correns. Un cristal contraint en contact avec une solution saturée se dissout.

En revanche, les cristaux des expériences réalisées à 80%, 60% et 40% se sont dissous dans la direction [001] de la contrainte alors que la pression appliquée est respectivement 8 fois, 18 fois et 10 fois plus faible que la pression théorique d'équilibre.

Ces résultats sont en accord avec les théories de la croissance cristalline mais ne sont pas conciliables avec les résultats théoriques et expérimentaux de Correns et Steinborn (1949).

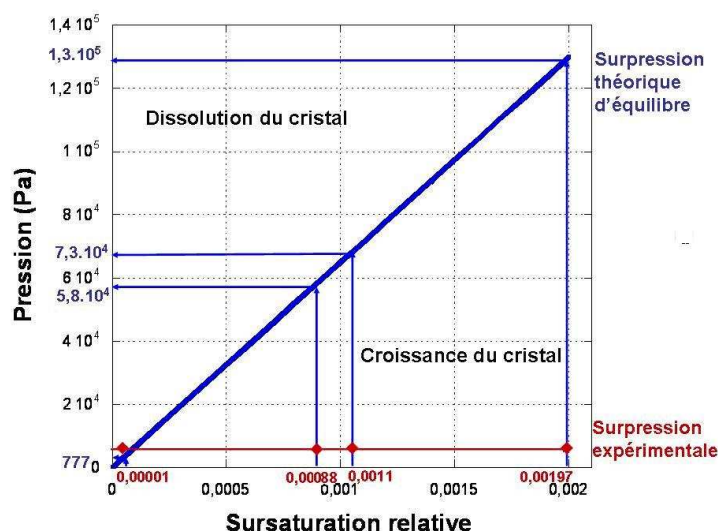


Figure IV- 33 : Variations théoriques de la pression de cristallisation pour le KCl en fonction de la sursaturation relative d'après l'équation de la Correns. En rouge, les sursaturations déterminées dans les expériences réalisées à 40%, 60%, 80% et à saturation.

Flatt (2002) et Steiger (2005b) ont retravaillé l'équation de Correns. La surpression théorique nécessaire pour maintenir le cristal en équilibre avec les sursaturations déterminées dans les expériences précédentes a été recalculée à partir des équations de Flatt et Steiger.

L'utilisation du KCl, qui n'a pas de forme hydratée dans nos conditions expérimentales, permet de s'affranchir de tous les paramètres relatifs aux molécules d'eau présentes dans le cristal. Les surpressions théoriques, calculées à partir des sursaturations relatives finales expérimentales, sont reportées dans le tableau IV-11.

Expériences	Sursaturation finale	Surpression théorique déterminée à partir de l'équation de Correns (1949) [Pa]	Surpression théorique déterminée à partir de l'équation de Flatt (2002) [Pa]	Surpression théorique déterminée à partir de l'équation de Steiger (2006) [Pa]
CGC1.60%	$19,7 \cdot 10^{-4}$	130 091	240 424	308 014
CGC1.40%	$11 \cdot 10^{-4}$	726 50	134 270	171 990
CGC1.80%	$8,8 \cdot 10^{-4}$	58302	107 720	137 954
CGC1.sat	$1,2 \cdot 10^{-5}$	777	1437	1837

**Tableau IV- 11 : Surpression théorique nécessaire pour empêcher la croissance des cristaux dans la direction [001] de la contrainte en fonction de la sursaturation de la solution. Les calculs ont été faits à partir des équations de Correns (1949), Flatt (2002) et Steiger (2005b) données dans le chapitre I.**

Les surpressions théoriques calculées à partir de l'équation de Correns (1949) sont jusqu'à 18 fois plus importantes que la surpression imposée par la plaque de verre.

Les surpressions calculées à partir de l'équation de Flatt (2002) pour une solution idéale en fonction de la fraction molaire sont jusqu'à 33 fois plus importantes que la surpression imposée par la plaque de verre.

Les surpressions calculées à l'aide de l'équation de Steiger (2005b) en fonction de la molalité de la solution rendent compte de la non idéalité de la solution :

$$\Delta p = \nu \frac{RT}{V_m} \left( \ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm 0}} + \frac{\nu_0}{\nu} \ln \frac{a_w}{a_{w0}} \right) \quad (46)$$

avec  $\nu$  le nombre d'ions,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $V_m$  le volume molaire du cristal,  $\gamma_{\pm}$  le coefficient moyen d'activité du KCl dans la solution\*,  $\gamma_{\pm 0}$  le coefficient moyen d'activité du KCl dans la solution à saturation,  $m$  et  $m_0$  respectivement la molalité de la solution et la molalité de la solution à saturation,  $\nu_0$  le nombre de molécules d'eau dans le cristal (nul car le cristal est sous forme anhydre),  $a_w$  l'activité de l'eau de la solution et  $a_{w0}$  l'activité de l'eau à saturation.

Les surpressions obtenues sont jusqu'à 43 fois plus importantes que celle imposée par la plaque de verre.

On note que les pressions obtenues en tenant compte de la non idéalité des solutions sont 2,4 fois plus grandes que celles obtenus par Correns pour le chlorure de potassium. Malgré le fait

\* Le coefficient moyen d'activité est fonction de la concentration dans la solution. Il a été calculé selon l'approche de Pitzer (Pitzer, K. S. (1973). (cf annexe V).



que le cristal soit sous forme anhydre, l'oubli des facteurs stœchiométriques n'est pas totalement compensé par l'oubli de la non idéalité de la solution<sup>♦</sup>.

Les surpressions calculées à partir des trois équations sont toutes supérieures à celle imposée par la plaque de verre. D'après ces approches théoriques, le cristal devrait donc croître et non se dissoudre comme il est observé dans nos expériences.

Un monocristal cubique de KCl n'est donc pas capable, lors de sa croissance, de repousser une charge et d'exercer une force contre son environnement.

La contradiction entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par Correns et Steinborn (1949) peut provenir du cristal utilisé, du protocole employé ou du contrôle des paramètres environnementaux.

Le mécanisme de croissance de l'alun de potassium, utilisé par les promoteurs de la force de cristallisation, est défini par Bennema (1967) puis par Denk & Botsaris (1970) comme étant contrôlé, à fortes sursaturations par le transfert de matière de la solution vers la surface du cristal en croissance. Ce cristal présente un faciès octaédrique avec les faces (111) principalement développées. La face (110) apparaît seulement à faible sursaturation et la face (100) se développe peu (Denk & Botsaris, 1970). Ces faces ont des énergies de surface différentes, ce qui explique les différents résultats obtenus par Correns lorsque la contrainte est appliquée sur différentes faces (cf chapitre I).

Le degré de sursaturation donné par Correns et Steinborn (1949) est très élevé (jusqu'à  $C/C_{eq} = 1,85$ ). La zone métastable d'une solution d'alun de potassium est plus large que celle d'une solution de KCl. La zone métastable de l'alun de potassium peut supporter des sursaturations plus importantes avant l'apparition spontanée de germes. D'après Titiz-Sargut & Ulrich (2002) le degré de sursaturation maximal que peut supporter une solution d'alun de potassium avant l'apparition de germes, est de 1,3 (pour une vitesse de refroidissement de  $7 \text{ K.h}^{-1}$  avec un  $\Delta T_{max}$  de 7 K). Denk & Botsaris (1970), dans leur étude de la vitesse de croissance de l'alun de potassium à sursaturation élevée, utilisent un additif, le sulfate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), afin d'éviter la nucléation spontanée de germes et la chute de la concentration lorsque le degré de sursaturation de la solution d'alun de potassium dépasse 1,26. Il semble donc improbable d'atteindre les degrés de sursaturation notés par Correns et Steinborn (1949) sans que des germes n'apparaissent et fassent chuter la concentration de la solution.

En l'absence d'informations sur la méthode de détermination des sursaturations des solutions utilisées par Correns et Steinborn, il est difficile d'estimer l'erreur faite sur la mesure des concentrations finale et initiale des solutions et son influence sur la surpression calculée.

Le protocole expérimental diffère tout d'abord par l'agitation de la solution qui a pour but de supprimer le gradient de concentration (Correns & Steinborn, 1939) et par l'utilisation de papier buvard permettant d'éviter la formation d'une face contrainte creuse, en facilitant la diffusion du soluté.

L'agitation\* a pu induire la vibration du cristal dans la solution. Si la vibration entre le cristal et la charge est asynchrone, un film de solution a pu pénétrer entre les deux. Le soluté a donc pu avoir accès à la face contrainte, et y précipiter, provoquant la croissance du cristal sans qu'intervienne une pression de cristallisation.

De plus, l'appareillage avait tendance à fléchir sous l'effet de la charge (1939), et Correns & Steinborn évoquent la possibilité d'erreurs sur les mesures à cause de celui-ci. C'est pourquoi en 1949, Correns & Steinborn, mirent au point un appareil plus précis. Mais le manque

---

<sup>♦</sup> Flatt et Steiger obtiennent des résultats 1,9 fois plus grands que ceux de Correns pour l'alun de potassium.

\* la vitesse d'agitation de la solution n'est pas précisée dans les publications de Correns et Steinborn

d'informations sur la nature de l'appareillage ainsi que sur la façon d'effectuer la mesure (la détermination du zéro de référence avant ou après l'application de la charge) ne permet pas d'estimer l'erreur induite sur les valeurs de surpressions calculées.

Quelque soit la sursaturation de la solution, un cristal de KCl soumis à une contrainte de 7,19kPa sur sa face basale se dissout selon [001]. La sursaturation maximale pouvant être obtenue avant que des germes n'apparaissent, a été atteinte et le cristal n'a jamais cru dans la direction de la contrainte.

Afin de savoir, si un cristal est capable d'exercer une force sur son environnement, une contrainte plus faible a été imposée sur le cristal. Dans toutes les expériences précédentes la charge est directement imposée sur la face du cristal. Afin de savoir si le cristal est capable de se mettre lui-même sous contrainte, des expériences ont été menées en n'appliquant pas directement la charge sur le cristal. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Les promoteurs de la force de cristallisation ne semblent pas avoir contrôlé les vibrations environnementales. L'impact de ce paramètre a été étudié dans le chapitre suivant.

***Cinquième Partie:***  
***Effet de la charge imposée et des vibrations de***  
***l'environnement***

## ***V. Croissance et dissolution d'un cristal contraint verticalement à 20°C et 80% d'humidité relative : Effet de la charge imposée et des vibrations de l'environnement..... 157***

<b>V.1</b>	<b>Expérience de croissance de cristaux non contraints mécaniquement.....</b>	<b>159</b>
V.1.1	Variation de poids des cristaux .....	159
V.1.2	Variation des dimensions du cristal suivant les trois directions, [100], [010], [001] .....	160
<b>V.2</b>	<b>Expérience de croissance de cristaux soumis à de faibles charges .....</b>	<b>162</b>
V.2.1	Force imposée sur la face basale de chaque cristal .....	162
V.2.2	Variation du poids des cristaux .....	162
V.2.3	Variation des dimensions des cristaux. ....	164
V.2.4	Etat de surface de la face sommitale (001) et basale ( $00\bar{1}$ ) .....	166
V.2.5	Influence de la force imposée sur la croissance des cristaux. ....	168
<b>V.3</b>	<b>Un cristal est-il capable de se mettre lui-même sous contrainte ? .....</b>	<b>169</b>
V.3.1	Un cristal est-il capable de se mettre sous contrainte par l'approche d'une de ces faces ? .....	169
V.3.2	Un cristal est-il capable de se mettre sous contrainte par l'approche d'une de ces arêtes? .....	172
<b>V.4</b>	<b>Situation de non équilibre et Vibrations .....</b>	<b>177</b>
V.4.1	Situation de non équilibre : Variation de la hauteur du cristal .....	177
V.4.2	Effet de la présence de vibrations sur le comportement du cristal dans la direction de la charge.....	180
<b>V.5</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>181</b>

Les expériences précédentes ont montré que quelle que soit la sursaturation de la solution, les faces sommitale et basale (les faces contraintes) des cristaux se dissolvaient.

Il est donc légitime de se demander s'il existe un seuil en deçà duquel une charge imposée ne conduit pas à une telle dissolution en conditions équivalentes.

Dans un premier temps, le comportement de trois cristaux clivés non contraints a été étudié à 80% d'humidité relative et 20°C pendant 300h. Les trois cristaux sont suspendus dans la solution saturée au centre du bécher. Ils sont donc libres de croître dans toutes les directions.

Ensuite, les expériences ont été reproduites en imposant une charge minimale sur la face basale qui est le propre poids de chaque cristal. Ces expériences ont été menées sur 5 cristaux clivés immergés en solution, initialement saturée, pendant 300h, dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative.

Une série d'expériences de croissance a été réalisée en plaçant une charge mobile à faible distance au dessus du cristal (sans contact), afin de savoir s'il est capable de se mettre lui-même sous contrainte, à 20°C et sous une humidité relative de 80%.

Une dernière expérience a été réalisée afin de se mettre dans les conditions du modèle de Scherer dans une situation de non équilibre. Dans ce modèle, à cause de l'évaporation, des paquets de solution, en contact avec la charge et la face contrainte du cristal, atteignent de fortes sursaturations. En effet, les paquets de solution ne sont plus en contact avec la solution environnante et la diffusion du soluté est alors impossible. Cette expérience a été menée sur un cristal grossièrement clivé contraint par une plaque de verre, à 20°C et 80% d'humidité pendant 1157h. A cause de l'évaporation, la face sommitale initialement immergée en solution, s'est retrouvée émergée et sans contact avec la solution environnante, puis à nouveau immergée par ajout de solution saturée de KCl. La présence de nombreuses vibrations lors de cette expérience a permis de mettre en évidence leur effet sur le comportement du cristal dans la direction de la contrainte.

## **V.1 Expérience de croissance de cristaux non contraints mécaniquement**

Les cristaux sont suspendus à l'aide d'un fil de nylon au milieu d'une solution initialement saturée. La face sommitale se situe en début d'expérience à environ 5mm au dessous de la surface de la solution. La force exercée sur la face basale est de 0,0125N.

### **V.1.1 Variation de poids des cristaux**

Le poids de tous les cristaux a augmenté après 300h d'expérimentation (Tableau V-1).

Le gain de poids est corrélé avec la sursaturation relative.

<b>Cristal</b>	<b>Poids initial (g)</b>	<b>Gain de poids (g)</b>	<b>Concentration finale mesurée (gL<sup>-1</sup>)*</b>	<b>Sursaturation relative finale <math>\sigma</math> (.10<sup>-4</sup>)</b>
<b>CS.1</b>	2,246	+ 1,35	340,30 ± 0,01	8,8
<b>CS.2</b>	1,916	+ 1,16	340,26 ± 0,01	7,6
<b>CS.3</b>	1,840	+ 1,23	340,33 ± 0,01	9,7

\*concentration initiale 340,00 ± 0,01gL<sup>-1</sup>

Tableau V- 1 : Variations au bout de 300h du poids des cristaux grossièrement clivés suspendus et de la sursaturation relative  $\sigma$  de la solution (T=20°C et HR = 80%).

### V.1.2 Variation des dimensions du cristal suivant les trois directions, [100], [010], [001]

Les trois cristaux suspendus présentent le même comportement dans les trois directions [100], [010] et [001].

Le faciès initialement cubique du cristal a changé : La surface de la face basale est légèrement supérieure à la surface de la face sommitale. Le cristal a acquis un faciès trapézoïdal peu marqué (Figures V- 1et V-2).

Avant expérience, les faces apparaissent transparentes, des gradins formés lors du clivage et quelques rainures sans direction particulière sont présents en surface.

Après expérience, les faces ont acquis une opacité qui semble être causée par la formation de gradins rectilignes. Leur profondeur est plus importante à la base du cristal, sur la partie la plus immergée dans la solution.

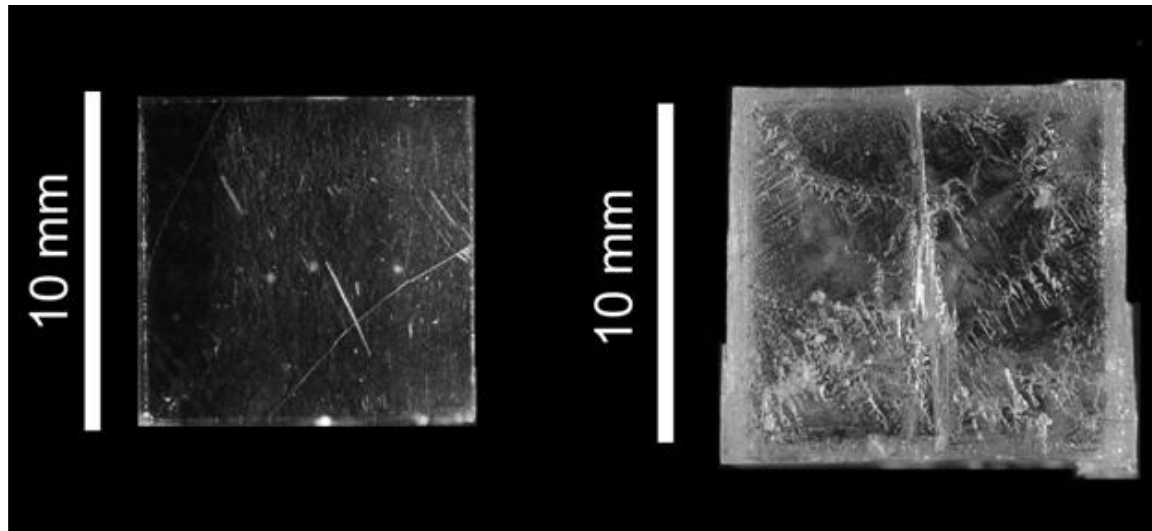


Figure V- 1: Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal CS1.80% avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T = 20^{\circ}\text{C}$  HR =80%). (le fil de nylon est visible sur la face observée)

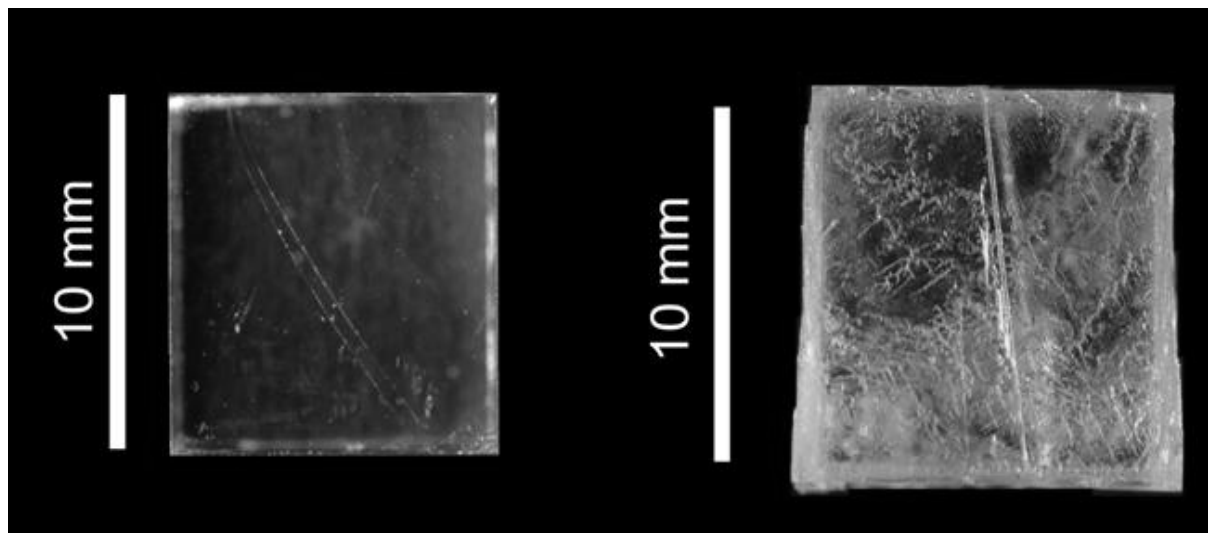


Figure V- 2 : Macrophotographie de la face latérale (010) du cristal CS1.80% avant (à gauche) et après (à droite) 300h d'expérimentation ( $T= 20^{\circ}\text{C}$  HR=80%). (le fil de nylon est visible sur la face observée)

L'augmentation moyenne de la largeur à la base du cristal est 1,7 fois plus importante que l'augmentation moyenne à son sommet (Tableau V-2).

Au vu des observations des faces latérales et des mesures réalisées, il y a donc une plus forte croissance à la base qu'au sommet des faces latérales.

		Dimension avant expérience (mm)	Dimension après expérience (mm)	Variation de dimension en mm
[100]	Sommet	$10,06 \pm 0,06$	$11,34 \pm 0,08$	+ 1,28
	Base	$10,06 \pm 0,06$	$12,29 \pm 0,06$	+ 2,23
[010]	Sommet	$9,66 \pm 0,04$	$10,84 \pm 0,07$	+ 1,18
	Base	$9,66 \pm 0,04$	$11,71 \pm 0,07$	+ 2,05
[001]		$10,01 \pm 0,05$	$11,75 \pm 0,02$	+ 1,74

Tableau V- 2 : Variations des dimensions du cristal CS1.80% selon [100], [010] et [001] après 300h d'expérimentation (T=20°C HR = 80%)

Le calcul de la vitesse de croissance en fonction de la hauteur du cristal montre une augmentation à peu près linéaire du sommet vers la base (Figure V-3). Ainsi le faciès du cristal est trapézoïdal à la fin de l'expérience. Sachant que la vitesse de croissance du KCl est proportionnelle à la sursaturation relative de la solution (Haneveld, 1971), on déduit qu'il y a un gradient de concentration positif ( $\nabla$ ) du sommet vers la base du cristal (Figure V-3). Il correspond à l'appel de la solution fraîche à la base, solution qui s'appauvrit en soluté en remontant le long des faces latérales à la suite de leur nourrissage. Cette convection naturelle est due à la formation d'une « plume » de solution appauvrie au dessus de la face sommitale (cf chapitre III).

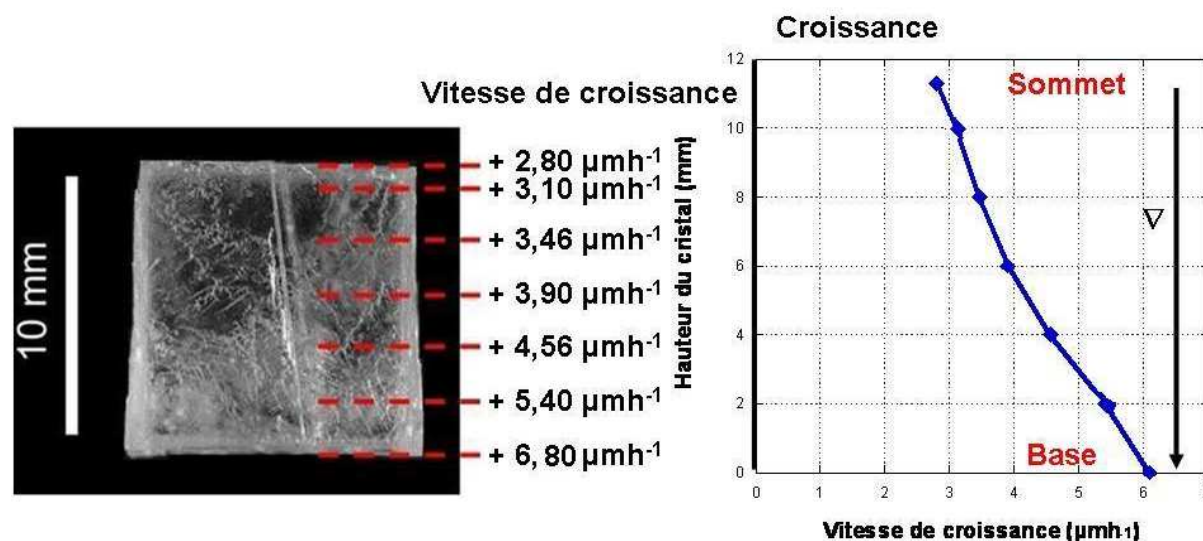


Figure V- 3 : Variation de la vitesse de croissance du cristal selon [010] en fonction de la hauteur du cristal CS1 après 300h d'expérimentation (T=20°C HR = 80%).

Les dimensions du cristal ont augmenté de manière similaire dans les trois directions de l'espace. L'augmentation moyenne est de  $17,4 \pm 4,7\%$  suivant [100], de  $16,7 \pm 4,5\%$  suivant [010] et  $17,3\% \pm 1,5\%$  selon [001].

Lorsque le cristal est libre de croître, la croissance moyenne de chaque faces est similaire ( $8,56 \pm 0,3\%$ ). On note qu'aucune dissolution n'a été mesurée lors de ces expériences.

## V.2 Expérience de croissance de cristaux soumis à de faibles charges

Les expériences de ce paragraphe ont pour objet d'étudier le comportement de cristaux soumis à de très faibles contraintes. Les contraintes sont représentées par le poids des cristaux sur la face basale. Les expériences ont été menées sur 5 cristaux ayant des hauteurs différentes s'échelonnant de 1,9 mm à 9,8 mm et des largeurs différentes, car la pression exercée sur la face basale est fonction de la hauteur du cristal.

Afin de simplifier la lecture, le cristal ayant une hauteur de  $1,90 \pm 0,02$  mm sera nommé C2mm, celui ayant une hauteur de  $4,00 \pm 0,04$  mm sera nommé C4mm, celui ayant une hauteur de  $6,061 \pm 0,003$  mm sera nommé C6mm, celui ayant une hauteur de  $8,29 \pm 0,07$  mm sera nommé C8mm et celui ayant une hauteur de  $9,8 \pm 0,02$  mm sera nommé C10mm.

Afin d'avoir les mêmes conditions de sursaturation, les cristaux C2mm, C4mm, C6mm et C8mm sont immergés dans la même solution. (La surface totale des cristaux en contact avec la solution est de  $454,45 \text{ mm}^2$ ). Le cristal C10mm est placé seul immergé en solution dans un autre bécher (la surface totale en contact avec la solution est  $488,74 \text{ mm}^2$ ). Dans les deux cas, la surface des cristaux de KCl en contact avec la solution est comparable.

### V.2.1 Force imposée sur la face basale de chaque cristal

La force imposée sur la face basale des cristaux diminue avec leur hauteur et elle est linéairement corrélée avec le poids des cristaux (Tableau V-3). Le détail des calculs est reporté dans l'annexe V.

Cristal	C.2mm	C. 4mm	C. 6mm	C.8mm	C.10mm
$F_{\text{basale}}$ (N)	$1,70.10^{-3}$	$2,13.10^{-3}$	$2,59.10^{-3}$	$6,85.10^{-3}$	$19,7.10^{-3}$
Poids du cristal (g)	$0,043 \pm 1.10^{-5}$	$0,105 \pm 1.10^{-5}$	$0,169 \pm 1.10^{-5}$	$0,580 \pm 1.10^{-5}$	$1,852 \pm 1.10^{-5}$

Tableau V- 3 : Force imposée sur la face basale de chaque cristal

### V.2.2 Variation du poids des cristaux

Le poids de tous les cristaux a augmenté après 300h d'expérimentation (Tableau V- 4). Les expériences ont été réalisées dans des conditions de croissance. Le gain de poids varie de façon logarithmique avec la hauteur initiale du cristal (Figure V-4).

	Poids initial (g)	Variation de poids (g)	Concentration finale ( $\text{gL}^{-1}$ )	Sursaturation relative finale ( $10^{-4}$ )
C.2mm	$0,043 \pm 1.10^{-5}$	+ 0,129	$340,35 \pm 0,01$	10,2
C.4mm	$0,105 \pm 1.10^{-5}$	+ 0,210	$340,35 \pm 0,01$	10,2
C.6mm	$0,169 \pm 1.10^{-5}$	+ 0,278	$340,35 \pm 0,01$	10,2
C.8mm	$0,580 \pm 1.10^{-5}$	+ 0,597	$340,35 \pm 0,01$	10,2
C.10mm	$1,852 \pm 1.10^{-5}$	+ 1,759	$340,27 \pm 0,01$	9,6

Tableau V- 4: Variation du poids des cristaux et de la sursaturation finale après 300h d'expérimentation ( $T=20^\circ\text{C}$  HR = 80%).



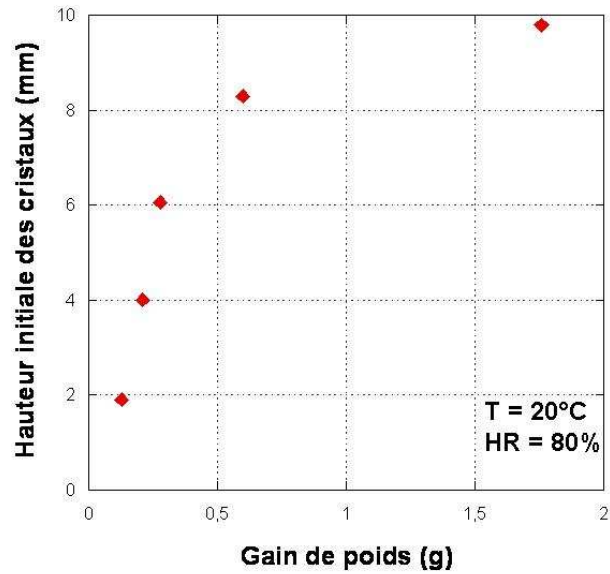


Figure V- 4 : Variation du bilan massique des cristaux en fonction de leur hauteur initiale

Comme nous avons pu le constater dans les chapitres précédents, il y a un gradient de concentration du sommet vers le bas du cristal. La solution est plus concentrée au fond du bécher ce qui explique que la tendance observée sur le graphique de la figure V-4 ne soit pas linéaire mais tende vers un plateau.

### V.2.3 Variation des dimensions des cristaux.

Le faciès initial des cristaux clivés au laboratoire est celui d'un prisme rectangulaire, dont la hauteur a été contrôlée. Les prismes apparaissent transparents (Figure V-5). Des gradins formés par le clivage sont présents sur toutes les faces, les arêtes sont vives et les angles sont droits.

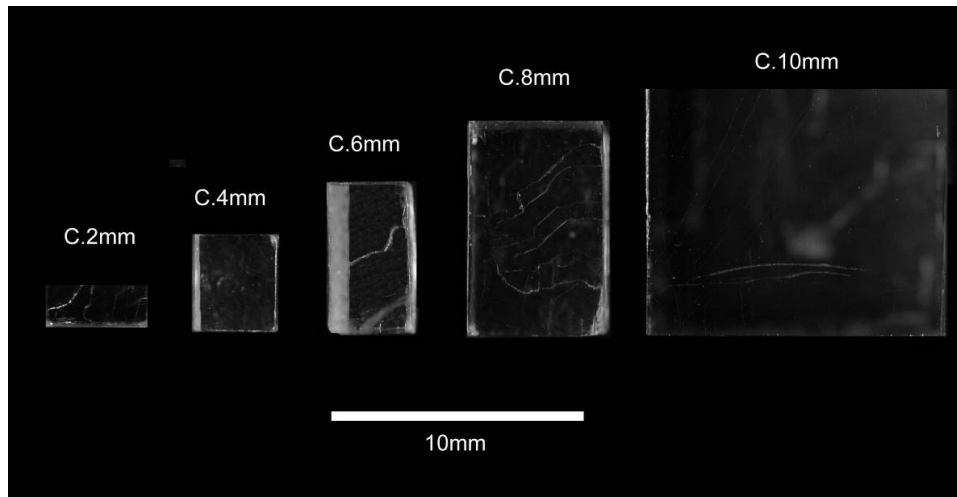


Figure V- 5: Faciès des cristaux C2mm, C4mm, C6mm, C8mm, C10mm avant expérience.

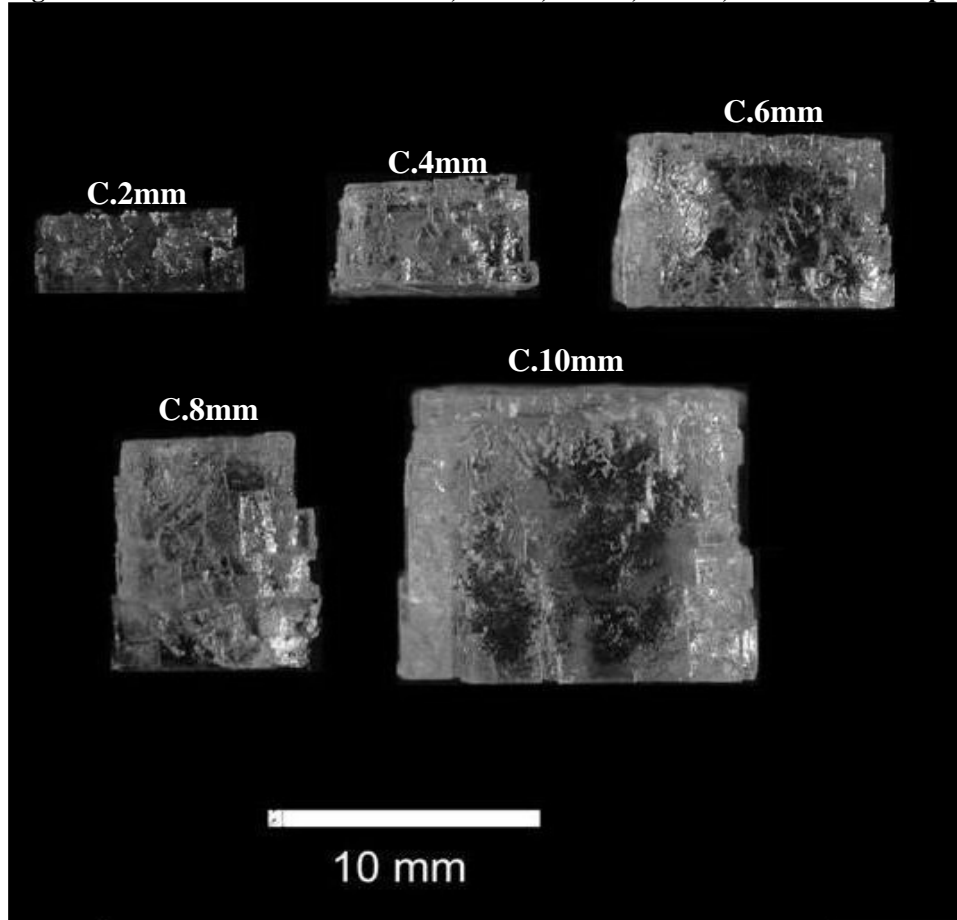


Figure V- 6: Faciès des cristaux C2mm, C4mm, C6mm, C8mm, C10mm après 300h d'expérience (T = 20°C et RH = 80%).

Après expérience, tous les cristaux ont acquis une opacité à cause de la présence d'une macrorugosité de surface. La macrorugosité est formée par des gradins de forme carrée et dont la profondeur uniforme sur l'ensemble de la face. Les arêtes sont vives et les angles sont droits (Figure V-6).

Le faciès de C2mm est toujours celui d'un prisme rectangulaire (Figure V-6) alors que les autres présentent un faciès de trapèze à base tronquée très peu marqué, comme observé dans le chapitre III. Au vu du faciès final des cristaux, il y a bien un gradient de concentration vertical, positif de la surface vers le fond du bécher.

Les mesures de la variation des dimensions des cristaux montrent une augmentation relative de la largeur et de la hauteur (Tableau V-5). L'augmentation de la largeur à la base des cristaux selon [100] et [010] est plus importante que l'augmentation de leur hauteur respective. Cette différence s'accroît avec l'augmentation de la force imposée.

Au fond du bécher la concentration de la solution est du même ordre pour les cinq cristaux. L'augmentation de largeur est quasiment identique dans chaque cas (Figure V-7). L'augmentation est légèrement supérieure pour les cristaux dont la hauteur et le poids sont les plus faibles, la force imposée pourrait donc ralentir légèrement la croissance dans la direction [100] et [010].

L'augmentation de la hauteur des cristaux selon [001] varie selon une exponentielle décroissante en fonction de la force imposée sur la face basale. L'augmentation de hauteur est fonction du poids imposé sur la face basale et aussi du gradient de concentration qui est différents pour les cinq cristaux (Figure V-8).

	Variation de largeur selon [100] en mm	Variation de largeur selon [010] en mm	Variation de hauteur selon [001] en mm
C.2mm	+ 2,65 ± 0,07	+ 2,68 ± 0,10	+ 0,99 ± 0,03
C.4mm	+2,62 ± 0,13	+ 2,62 ± 0,15	+ 0,92 ± 0,04
C.6mm	+2,59 ± 0,15	+ 2,58 ± 0,20	+0,90 ± 0,05
C.8mm	+ 2,54 ± 0,15	+ 2,56 ± 0,20	+ 0,87 ± 0,03
C.10mm	+ 2,51 ± 0,05	+ 2,50 ± 0,07	+ 0,80 ± 0,05

Tableau V- 5: Variation de largeur à la base des cristaux selon [100] et [010] et variation de hauteur des cristaux selon [001] après 300h d'expérimentation (T=20 C et HR=80%)

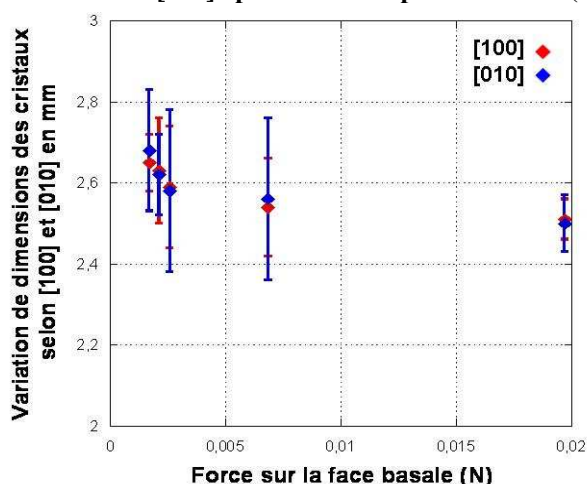


Figure V- 7 : Variations des dimensions du cristal selon [100]et [010] en fonction de la force imposée sur la face basale des cristaux après 300h d'expérimentation (T = 20 C HR = 80%).

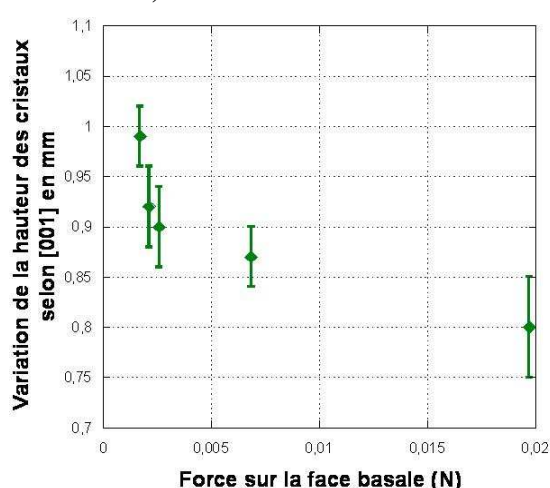


Figure V- 8 : Variations des dimensions du cristal selon [001] en fonction de la force imposée sur la face basale des cristaux après 300h (T = 20 C HR = 80%).

Les cristaux sont posés au fond du bécher, ils sont donc mécaniquement contraints par leur poids sur leur face basale. En revanche, leur face sommitale est libre de croître dans les mêmes proportions que les faces latérales non contraintes mécaniquement. Dans le cas de C10mm, en tenant compte de l'isotropie du cristal de KCl, l'augmentation de largeur à la base du cristal selon  $[100]$  est de 2,51mm soit une augmentation de 1,255 mm pour chaque face latérale  $(100)$  et  $(\bar{1}00)$ . L'augmentation de hauteur est de 0,8mm (face sommitale et basale). Cette valeur représente moins de la moitié de l'augmentation à la base des deux faces latérales du cristal. En tenant compte du gradient de concentration, la face sommitale va croître moins vite que la base des faces latérales. Quant à la face basale soit elle s'est partiellement dissoute, soit elle est restée identique.

Afin de le vérifier, l'état de surface des faces sommitale et basale des cristaux va être observé et présenté dans le paragraphe suivant. Cela permet de pallier l'absence de marquage interne des cristaux.

#### V 2.4 Etat de surface de la face sommitale $(001)$ et basale $(00\bar{1})$

L' tat de surface des faces sommitales et basales des cinq cristaux présente les mêmes caractéristiques. Un des cristaux, C10mm, a été choisi pour présenter les observations réalisées.

##### La face sommitale $(001)$

Après expérience la totalité de la surface de la face sommitale présente de nombreux gradins de forme carrée et rectiligne. Par analogie avec les observations de l'état de surface des cristaux en croissance (cf chapitre II-3.1.1) (Figure V-9a), on peut en déduire que la face sommitale a cru. La présence de pyramides en relief caractéristiques de la croissance du KCl corrobore cette conclusion. Un creux est présent au centre de la face sommitale (Figure V-9b), il a été formé par une croissance hétérogène de la face sommitale causée par les mouvements de convections (Sungawa, 1995).

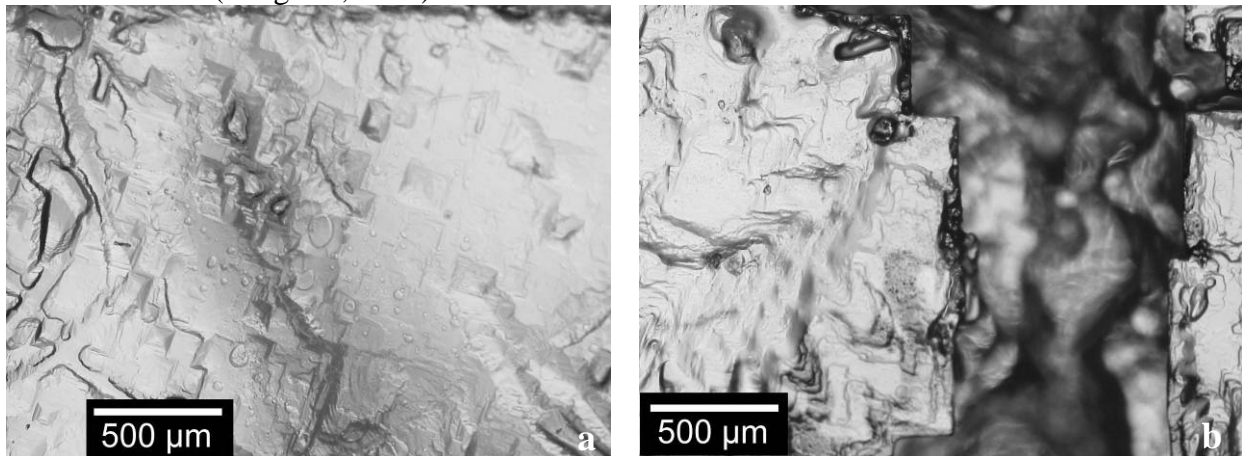


Figure V- 9: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie de la face sommitale du cristal C.10mm après 300h d'expérience ( $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{RH} = 80\%$ ).

##### La face basale $(00\bar{1})$

Avant expérience, la face basale du cristal C.10mm présente quelques gradins formés par le clivage. Les angles sont droits, les arêtes présentent des défauts de cassure.

Après expérience, des gradins courbes et sinueux sont visibles au niveau des bords de la face basale originelle qui présente des angles arrondis (Figure V-10). Par analogie avec les

observations des cristaux en condition de dissolution (cf chapitre II), il semblerait que la face basale originelle se soit dissoute.

Au niveau des arêtes et des angles de la face basale originelle une zone apparaît plus sombre qui correspond à la surcroissance des faces latérales (Figure V-10).

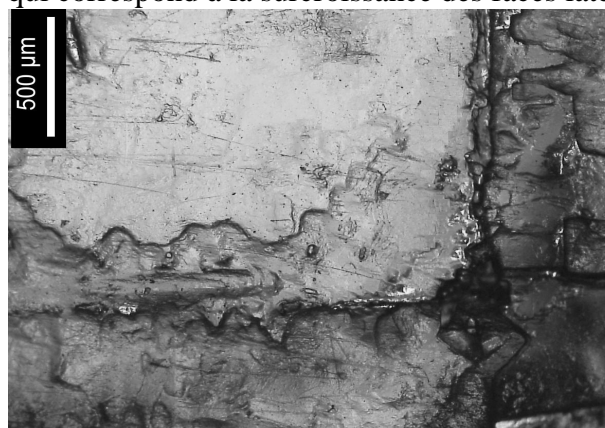


Figure V- 10: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie d'un angle de la face basale du cristal C10mm après 300h d'expérimentation (T=20°C HR=80%).

La délimitation entre la face basale originelle et la surcroissance observée sur la zone représentée dans la (figure V-11) est nette (figure V-12a). La surcroissance latérale (en rouge Figure V-12b) se situe en retrait par rapport à la face basale originelle (en bleue figure V-12b). Les sillons les plus profonds sont encore visibles après expérience.

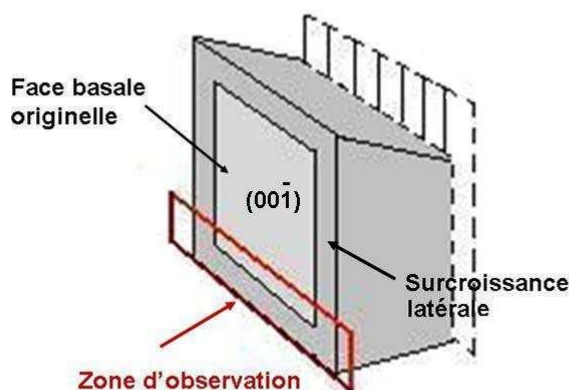


Figure V- 11 : Représentation schématique de la zone observée en microscopie électronique à balayage

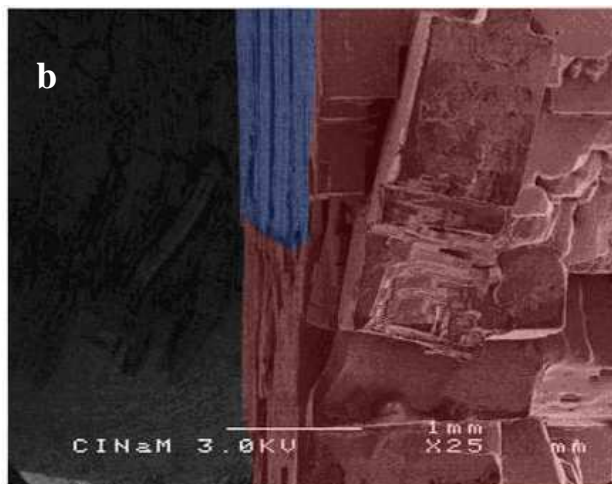
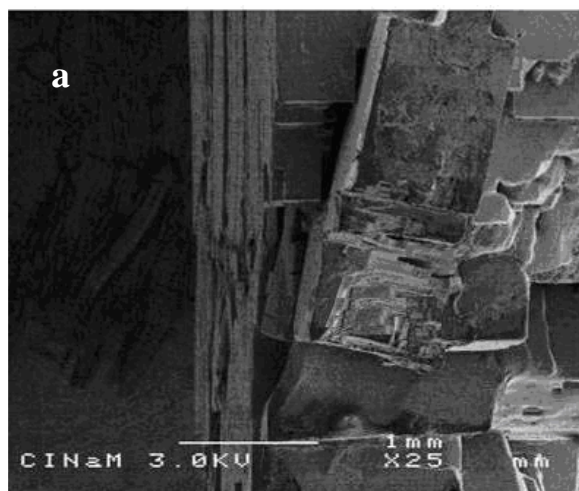


Figure V- 12 : Vue partielle de la face basale du cristal C10mm en électrons secondaires après 300h d'expérimentation (a) et après traitement de cette image en fausse couleur (b) (bleu= face basale originelle et rouge = surcroissance des faces latérales).

Au vu des observations et des mesures réalisées, la face sommitale libre de croître a cru alors que la face basale mécaniquement contrainte semble s'être légèrement dissoute.

### V.2.5 Influence de la force imposée sur la croissance des cristaux.

Les résultats obtenus dans le premier chapitre, pour les expériences menées sur des cristaux grossièrement clivés soumis à une force d'environ 0,719N sur la face basale et réalisées dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative, vont être pris en compte afin de dresser un bilan de l'influence de la force appliquée sur la face basale sur le comportement du cristal.

L'augmentation de la largeur à la base des cristaux diminue avec la force imposée pour un degré de sursaturation du même ordre de grandeur (Figure V-13) (le cristal CS1 qui est suspendu et dans des conditions de sursaturation différentes, n'étant pas pris en compte).

Dans la direction [001], l'augmentation de la hauteur du cristal est corrélée avec la diminution de la force imposée sur la face basale (Figure V-14). En revanche, le cristal CS1 non contraint mécaniquement ne suit pas cette tendance. En effet, dans le cas des cristaux posés, en tenant compte de l'isotropie, l'augmentation de hauteur correspond à la croissance de la face sommitale alors que dans le cas des cristaux suspendus l'augmentation de la hauteur correspond à la somme de la croissance de la face sommitale et basale.

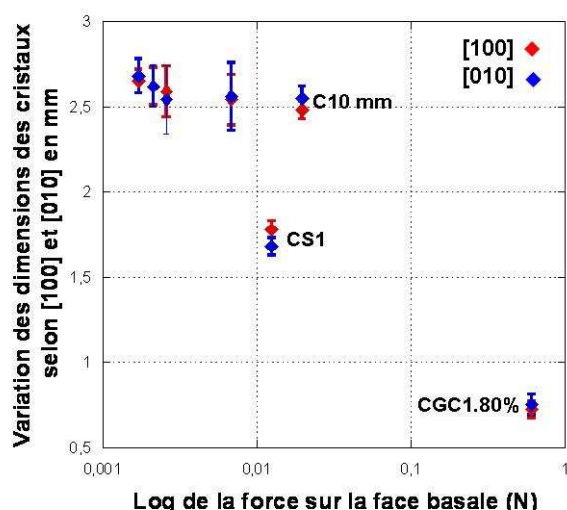


Figure V- 13 : Variations de la largeur des cristaux en fonction de la force imposée sur la face basale (T=20°C HR = 80%).

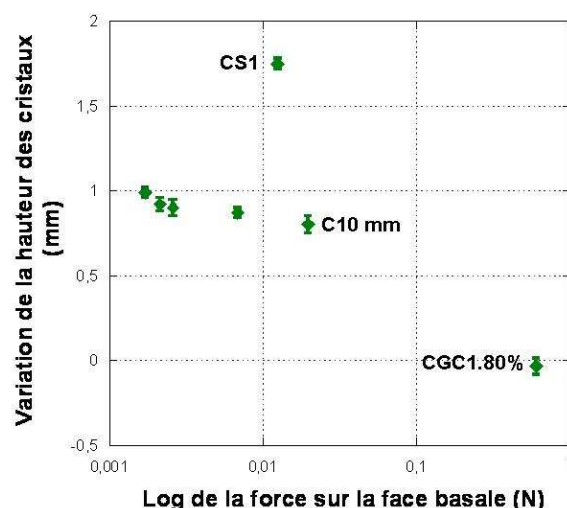


Figure V- 14 : Variations de la hauteur des cristaux en fonction de la force imposée sur la face basale (T=20°C HR = 80%).

En revanche, il est difficile de comparer de manière quantitative l'augmentation de hauteur des cristaux de CS1 et C10mm, malgré une hauteur initiale similaire. En effet, la contrainte imposée sur la face basale du cristal CS1 est plus faible que celle imposée sur la face basale de C10 mm. De plus le cristal CS1 étant suspendu à environ 15 mm au dessus du fond du bécher et le cristal C10mm étant posé au fond du bécher, ces deux cristaux ne sont pas dans les mêmes conditions de sursaturation. On note que le degré de sursaturation de la solution a une grande influence sur la croissance du cristal.

Ces résultats montrent que l'application d'une contrainte mécanique augmente la solubilité de la face et réduit l'accessibilité du soluté à la face contrainte, limitant sa croissance.

Les cristaux CGC1.80% et C10mm sont dans des conditions de sursaturation similaires. En revanche, la contrainte appliquée sur CGC1.80% est 36 fois plus importante et va provoquer sa diminution de hauteur (Figure V-13). L'application de la plaque de verre va réduire l'accès du soluté à la face sommitale et augmenter sa solubilité entraînant sa dissolution (cf chapitre I).

Dans les directions horizontales [100] et [010], à la base des cristaux, où la sursaturation relative est du même ordre de grandeur, la croissance relative est inversement corrélée avec la force imposée (Figure V-13). La force imposée sur CGC.80% est environ 36 fois supérieure à celle appliquée sur la face basale du cristal C10mm et la croissance à la base de ces faces latérales est environ 3,4 fois faible que celle à la base des faces du cristal C10mm. La contrainte aussi faible soit elle, est donc un facteur limitant de la croissance des faces latérales.

### **V.3 Un cristal est-il capable de se mettre lui-même sous contrainte ?**

Jusqu'à présent la charge était directement appliquée sur la face sommitale du cristal et exerçait une force quasiment constante. Dans les expériences décrites ci-dessous, la charge est placée au dessus, mais sans contact avec la face sommitale du cristal, le cristal est donc libre lors de sa croissance de soulever la plaque de verre. Ces conditions permettent de se rapprocher des conditions naturelles où le cristal croît dans le réseau poreux.

Deux cas ont été étudié : dans le premier cas la face du cristal est parallèle à la plaque de verre, dans le second cas une arête du cristal est parallèle à la plaque de verre.

Ces expériences vont permettre de savoir si un cristal est capable, lors de sa croissance, de se mettre lui-même sous charge par le seul effet de la cristallisation.

#### **V.3.1 Un cristal est-il capable de se mettre sous contrainte par l'approche d'une de ces faces parallèle à la charge**

Cette expérience a été menée sur deux cristaux grossièrement clivés (CTP1 et CTP2) pendant 2000h à 20°C et sous 80% d'humidité relative.

##### **V.3.1.1 Variation du poids des cristaux**

Le poids des cristaux a augmenté après les 2000h d'expérimentation (Tableau V- 6). Les expériences ont bien été réalisées dans des conditions de croissance.

Au cours de chaque expérience, 10 ml de solution saturée ont été ajoutés par trois fois, afin de maintenir le cristal immergé. La sursaturation relative finale mesurée n'est donc pas représentative de l'évaporation, pendant 2000h à 80% de la solution initialement saturée de KCl.

Cristal	Poids initial pesé (g)	Variation de poids (g)	Concentration finale* (gL <sup>-1</sup> )	Sursaturation finale (10 <sup>-4</sup> )
CTP 1	2,030 ± 1.10 <sup>-5</sup>	+ 6,13± 1.10 <sup>-5</sup>	340,28 ± 0,01	8,2
CTP 2	2,068 ± 1.10 <sup>-5</sup>	+ 5,14± 1.10 <sup>-5</sup>	340,25± 0,01	7,3

\* Concentration initiale 340,00 ± 0,01gL<sup>-1</sup>

**Tableau V- 6: Variations au bout de 2000h du poids des cristaux et sursaturation finale de la solution (T= 20°C et HR = 80%)**



### V.3.1.2 Variation du faciès et des dimensions du cristal

Les cristaux CTP1 et CTP2 présentent globalement le même comportement selon [100], [010] et [001]. Le cristal CTP1 a été choisi pour présenter les mesures et les observations réalisées. Au départ de l'expérience, la face sommitale est placée à 0,260 mm au dessous de la plaque de verre.

Le faciès initialement cubique du cristal CTP1 est après 2000h légèrement trapézoïdal avec une forte augmentation de la largeur initiale et une faible augmentation de la hauteur initiale du cristal (Figure V-15).

Le cristal transparent avant expérience a acquis une opacité après expérience.

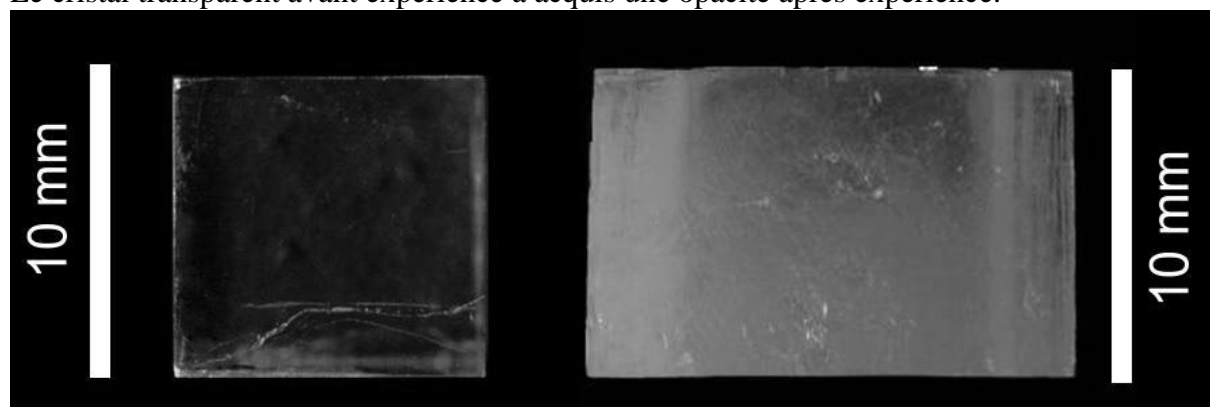


Figure V- 15 : Macrophotographie de la face latérale (100) du cristal CTP1 avant (à gauche) et après (à droite) 2000h d'expérimentation (T= 20°C et HR = 80%)

Les valeurs mesurées montrent une augmentation des dimensions du cristal dans les trois directions [100], [010] et [010] (Tableau V-7). La variation de largeur selon [100] est 1,2 fois plus importante que la variation de largeur selon [010]. Cette différence pourrait être due à la position non centrale du cristal au fond du bécher. La face (100) étant plus proche de la paroi du bécher, l'alimentation du cristal a pu être modifiée, par variation des mouvements de convection. La variation de hauteur du cristal selon [001] est beaucoup plus petite que les variations de largeur selon [100] et [010]. La plaque de verre posée à 0,260 mm au dessus du cristal a manifestement ralenti sa croissance.

	Dimension avant expérience (mm)	Dimension après expérience (mm)	Variation de dimension (mm)
[100]	$10,041 \pm 2. 10^{-5}$	$18,850 \pm 2. 10^{-5}$	+ 8,80
[010]	$10,429 \pm 2. 10^{-5}$	$22,021 \pm 2. 10^{-5}$	+ 11 ,59
[001]	$9,877 \pm 2. 10^{-5}$	$10,120 \pm 2. 10^{-5}$	+ 0,24

Tableau V- 7 : Variation des dimensions du cristal CTP1 selon [100], [010] et [001] après 2000h (T=20°C, HR = 80%).

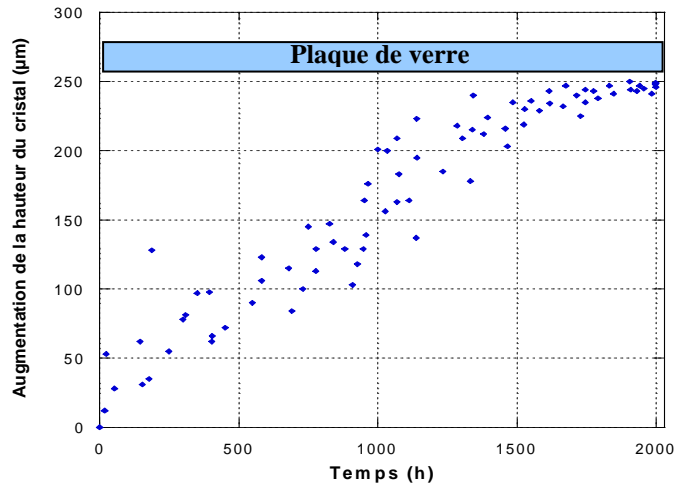
Le suivi au cours du temps de la variation de hauteur du cristal montre une augmentation continue pouvant se décomposer en deux parties. Elles décrivent deux régimes de croissance (Figure V-16). Les 1500 premières heures correspondent au premier régime. La vitesse de croissance est de  $0,143.10^{-3} \text{ mmh}^{-1\dagger\dagger\dagger\dagger}$ , elle est linéaire. Après 1500 heures, le cristal se situe à une distance d'environ 0,035 mm de la plaque de verre (d'après les observations faites au microscope (voir chapitre II)).

Dans le second régime d'une durée de 500 heures, la vitesse de croissance décroît progressivement pour s'annuler à 2000h. Après décroissance asymptotique de la distance

<sup>††††</sup> Les vitesses de croissance ont été calculées à partir des pentes de chaque régime obtenues par régression linéaire



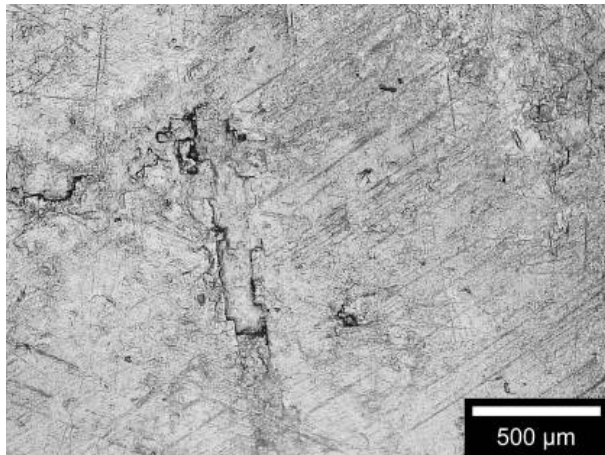
cristal-plaque de verre, d'après les mesures ex-situ<sup>\*\*\*\*</sup>, la face (001) se situe à environ 0,017 mm de la plaque de verre, elle n'est donc pas en contact avec la « charge ».



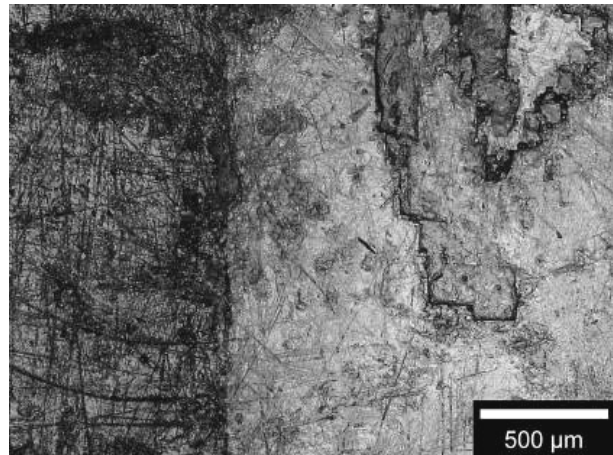
**Figure V- 16 : Augmentation de la hauteur du cristal CTP1 dans la direction [001] mesurée in-situ pendant 2000h à T = 20° C et HR = 80%.**

### V.3.1.3 Etat de surface de la face sommitale (001)

La face sommitale lisse est traversée, après expérience, par de nombreuses rainures rectilignes (sans doute faites après expérience lors de la manipulation des cristaux) (Figures V-17, V-18). Quelques gradins de forme carrée avec des bords vifs, caractéristiques de la croissance sont présents sur la surface. Sur les arêtes de la face sommitale apparaît une zone plus sombre, cette zone correspond à la surcroissance des faces latérales (Figure V-18). Par analogie avec les observations des faces d'un cristal en conditions de croissance (cf chapitre II.3.1.1), on peut en déduire que la face sommitale du cristal a cru.



**Figure V- 17 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face sommitale du cristal CTP1 après 2000h d'expérimentation.**



**Figure V- 18 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie de l'arête de la face sommitale du cristal CTP1 après 2000h d'expérimentation.**

### V.3.1.4 Etat de surface de la face basale

<sup>\*\*\*\*</sup> Lors des observations réalisées in situ et lorsque la face (001) du cristal se situe à moins de 0,015 mm de la plaque de verre, la distinction entre la plaque de verre et la face sommitale devient difficile (cf chapitre II).

Le centre de la face basale présente de nombreux gradins irréguliers d'aspect sinueux. (Figure V-19). Des traces circulaires sont réparties sur les bords de la face basale originelle (Figure V-20). La surcroissance des faces latérales est visible au niveau des arêtes et des angles de la face basale originelle (Figures V-20). Par analogie avec les observations des faces d'un cristal en condition de dissolution (cf chapitre II.3.1.1), la face basale semble s'être dissoute pendant l'expérience. Les observations faites en microscopie électronique à balayage montrent que la surcroissance des faces latérales se situe en retrait par rapport à la face basale originelle.

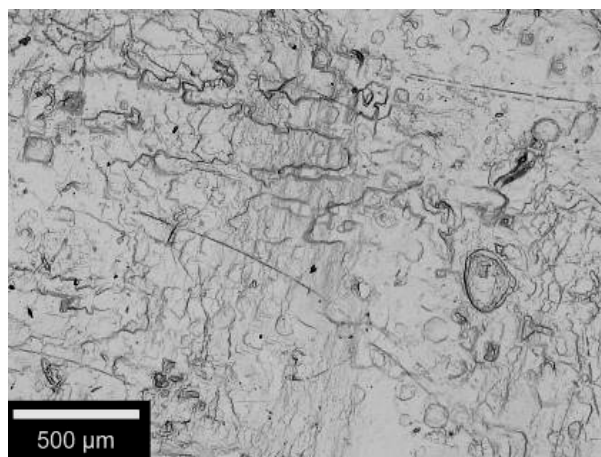


Figure V- 19 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face basale du cristal CTP1 après 2000h d'expérimentation.

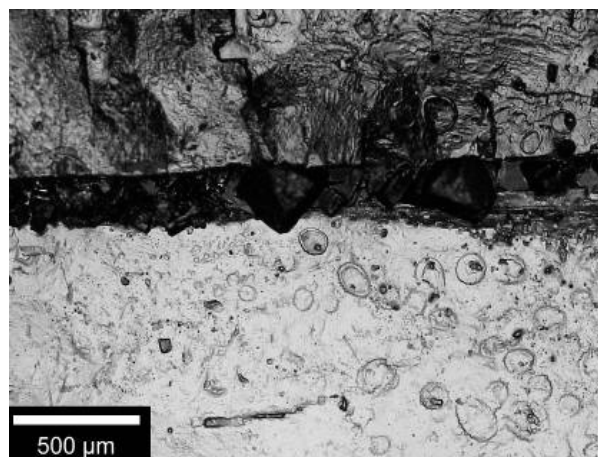


Figure V- 20: Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie de l'arête de la face basale originelle après 2000h d'expérimentation.

L'augmentation totale de la hauteur du cristal correspond donc à la croissance de la face sommitale diminuée par la dissolution de la face basale.

Nous avons pu constater que la vitesse de croissance dans la direction  $[001]$  diminuait à l'approche de la plaque de verre. Afin de savoir si ce ralentissement est dû à la diminution de l'alimentation de la face  $(001)$ , par diminution de la diffusion du soluté dans l'interstice de la solution séparant la face de la lame de verre, une nouvelle expérience va être réalisée dans les mêmes conditions de température et d'humidité, mais en faisant croître au lieu d'une face, une arête du cristal en regard de la plaque de verre. La surface totale à travers laquelle le soluté doit diffuser étant largement diminuée, la croissance devrait être donc moins gênée dans ses premiers « contacts » avec la plaque de verre.

### V.3.2 Un cristal est-il capable de se mettre sous contrainte par l'approche d'une de ces arêtes parallèle à la charge

Cette expérience a été réalisée sur un seul cristal clivé (CTP3) pendant 1150h. un méplat du cristal a été taillé selon le plan  $(110)$ , la face  $(110)$  repose au fond du bécher, l'arête fait face à la plaque de verre selon la direction  $[\bar{1}10]$  à une distance de  $0,665\text{mm}^{§§§§}$ .

#### V.3.2.1 Variation du poids

Le poids du cristal a augmenté (Tableau V-8). L'expérience a été menée dans des conditions de croissance. La sursaturation relative finale n'est pas significative de l'évaporation réelle du

§§§§ En effet, la distance diffère de l'expérience précédente car le cristal a été tronqué et parce que la hauteur du trépied sur lequel repose la plaque de verre est fixe.

solvant pendant la durée expérimentale car 20ml de solution saturée ont été ajoutés en deux temps. Cette valeur indique seulement que la solution est sursaturée à la fin de l'expérience.

Cristal	Poids initial (g)	Variation du poids (g)	Concentration finale ( $\text{gL}^{-1}$ )*	Sursaturation relative finale ( $10^{-4}$ )
CTP 3	1,597	+ 2,49	$340,20 \pm 0,01$	6

\*Concentration initiale  $340,00 \pm 0,01 \text{ gL}^{-1}$

**Tableau V- 8 : Variation au bout de 1150h du poids et de la sursaturation relative finale de la solution (T= 20°C HR = 80%)**

### **V.3.2.2 Variation du faciès et des dimensions du cristal**

Le faciès initial du cristal est pentagonal irrégulier (Figure V-21a). Après expérience, l'arête faisant face à la plaque de verre a disparu et une face est apparue. Le faciès final et celui d'un prisme hexagonal (Figure V-21b).

Les mesures des variations de dimensions du cristal montrent une augmentation selon [010] et [100] (Tableau V-9). Cette augmentation correspond à la croissance des faces (100), ( $\bar{1}00$ ), (010) et ( $0\bar{1}0$ ). Selon [110], on remarque qu'une nouvelle face est apparue parallèle à la plaque de verre.

L'augmentation de dimension du cristal selon [110] est globalement 13 fois plus faible que l'augmentation selon [100] et [010].

La mesure des surfaces des faces par imagerie (cf chapitre II) montre une augmentation de la surface de la face basale de 280%.

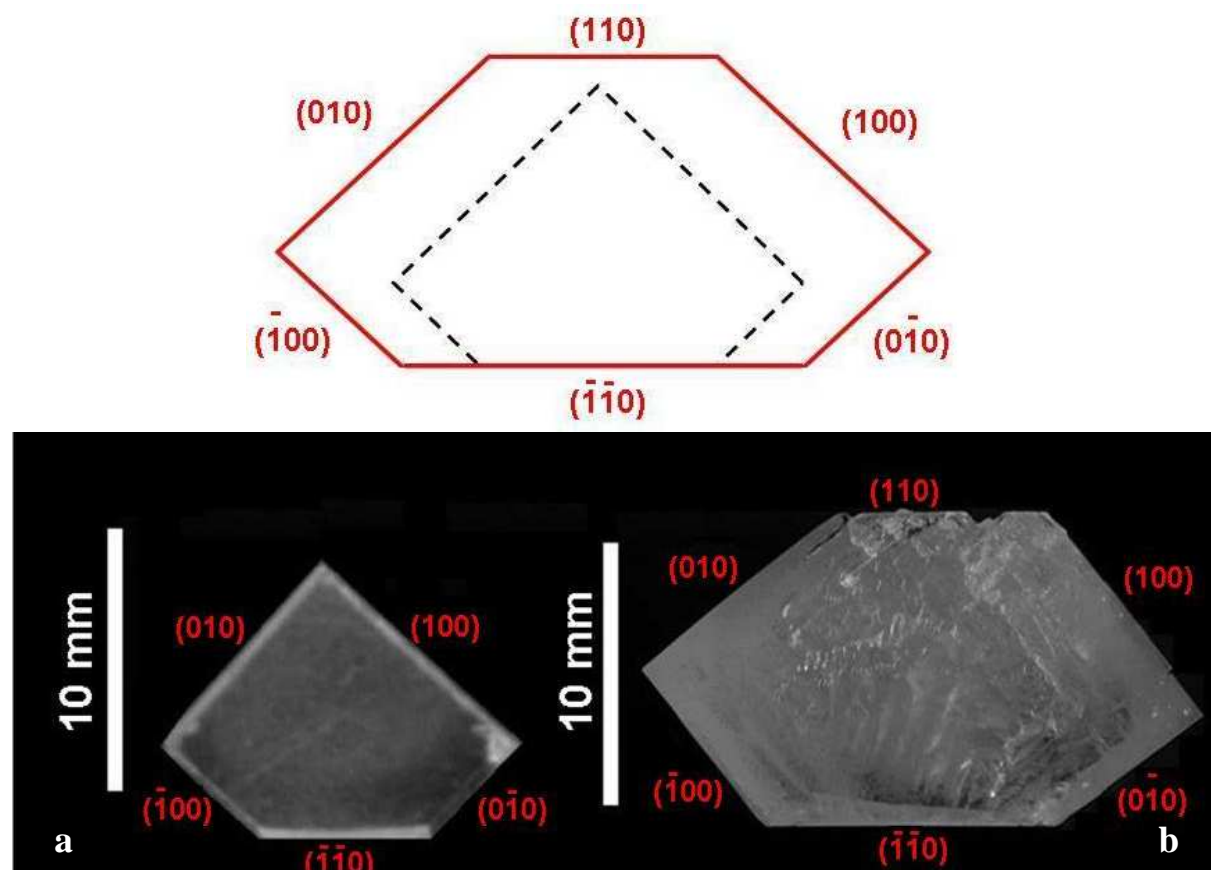


Figure V- 21 : Schéma de la variation du faciès cristallin (haut), en noir faciès avant expérience en rouge après expérience du cristal CTP3. Macrophotographie du faciès cristallin (bas), avant (a) et après (b) 1150 h d'expérimentation (T=20°C et HR =80%).

	Dimension avant expérience (mm)	Dimension après expérience (mm)	Variation de dimension (mm)
[100]	$9,610 \pm 0,001$	$15,110 \pm 0,001$	+ 5,5
[010]	$10,330 \pm 0,001$	$16,110 \pm 0,001$	+ 5,7
[110]	$10,480 \pm 0,001$	$10,910 \pm 0,001$	+ 0,43

Tableau V- 9 : Variation des dimensions du cristal CTP3 selon [100], [010] [1̄ 10] après 1150h (T=20°C, HR = 80%).

Le suivi au cours du temps de la variation de dimension selon [110] montre une augmentation continue pouvant se décomposer selon deux régimes de croissance (Figure V-22). Le premier correspond aux 240 premières heures, la vitesse moyenne de croissance est de  $1,37.10^{-3} \text{ mmh}^{-1}$ . A la fin de ce régime, l'arête du cristal se trouve à environ 0,410 mm au dessous de la plaque de verre. La vitesse de croissance, diminue ensuite lors du second régime d'une durée de 910 heures, elle est de  $0,150.10^{-3} \text{ mmh}^{-1}$  soit environ 9 fois plus petite. A la fin de ce régime, la face formée se situe encore à 0,235mm de la plaque de verre.

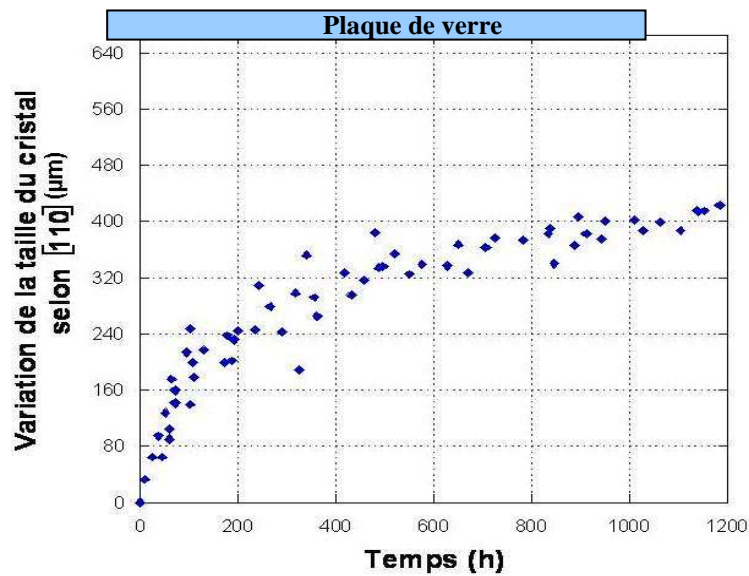


Figure V- 22 : Augmentation de la taille du cristal CTP3 selon [110]

Le premier régime correspond à la croissance de l'arête et le second à la croissance de la face nouvellement formée.

### V.3.2.3 Observation de l'arête du cristal.

Au départ de l'expérience l'arête commune aux faces (100) et (010) est vive et ne présente pas de défaut apparent de cassure (Figures V-23a, V-24a).

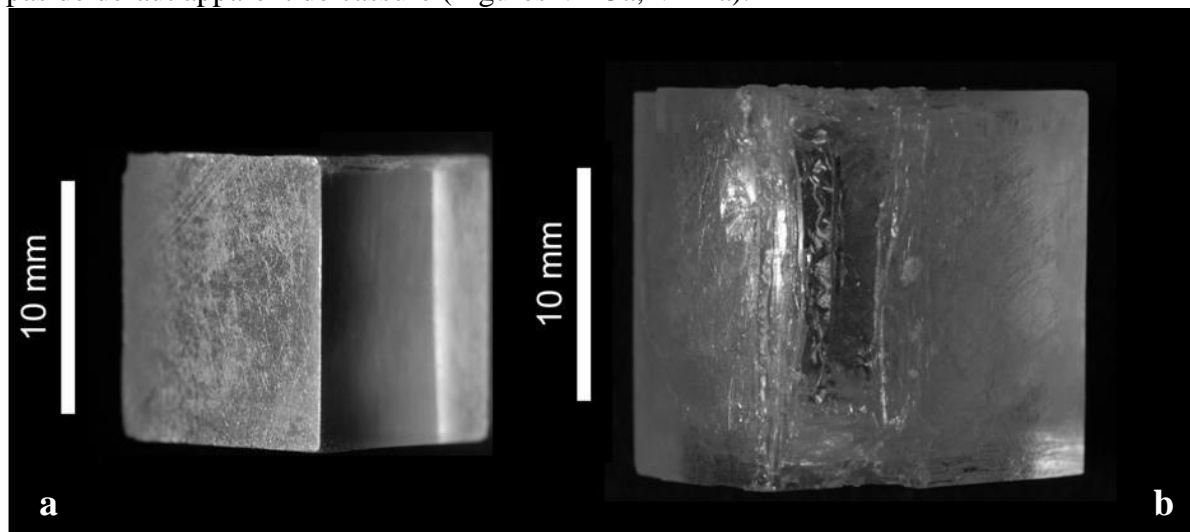


Figure V- 23 Macrophotographie de l'arête du cristal CTP3 avant (a) et de la face (110) après (b) 1150h d'expérimentation (T= 20°C et HR = 80%).



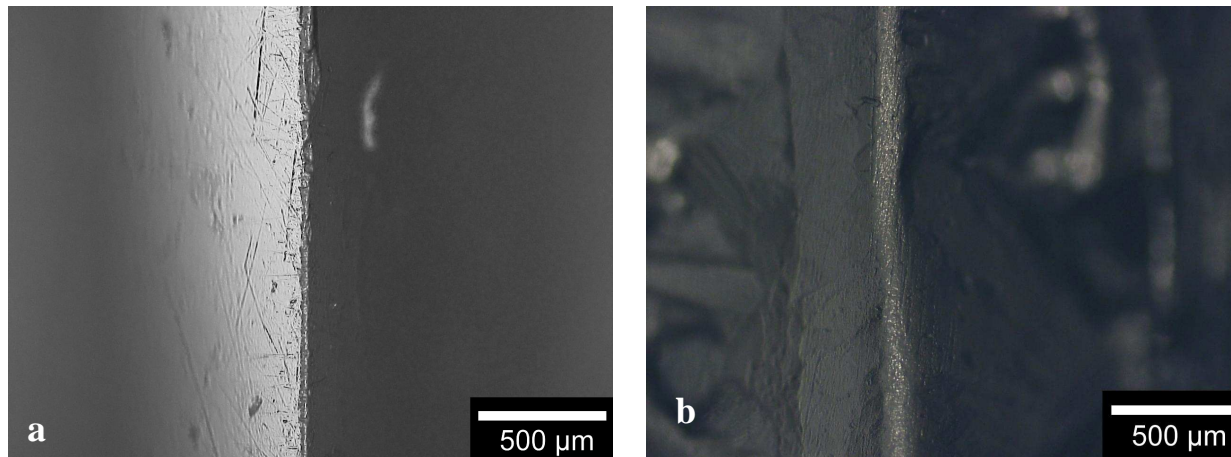


Figure V- 24 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie de l'arête avant (a) et du centre de la face après (b) 1150 h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{HR} = 80\%$ ).

Après expérience, une nouvelle face (110) formée est creuse (Figure V-23b et V-24b).

Après 1150h d'expérimentation, le centre de la face se trouve encore à 0,235 mm au dessous de la base de la plaque de verre. Lors de la mesure *in-situ*, la valeur de référence (le 0) est la distance entre la base de la plaque de verre et l'arête du cristal qui correspond, en fin d'expérience, au centre de la nouvelle face (110) creuse. Il se peut que les arêtes de la nouvelle face (110) soient plus proches de la plaque de verre.

#### V.3.2.4 Etat de surface de la face basale ( $\bar{1}\bar{1}0$ )

La face reposant au fond du bécher a été obtenue en taillant le cristal selon (110). Afin d'avoir une surface plane, la face ainsi obtenue, a été polie. Avant expérience, les rainures de polissage sont orientées dans une direction particulière, celui du polissage. Elles sont rectilignes et ont une largeur moyenne mesurée par imagerie de  $(555 \pm 240) \cdot 10^{-6}$  mm (Figure V-25a et V-26a).

Après expérience, les rainures de polissage ont un aspect sinueux. Leur largeur moyenne est de  $(1108 \pm 400) \cdot 10^{-6}$  mm, elle a doublé (Figures V-25b, V-26b).

La surcroissance des faces ( $\bar{1}00$ ) et ( $0\bar{1}0$ ) est visible au niveau de toute les arêtes de la face (110) (Figure V-25b).

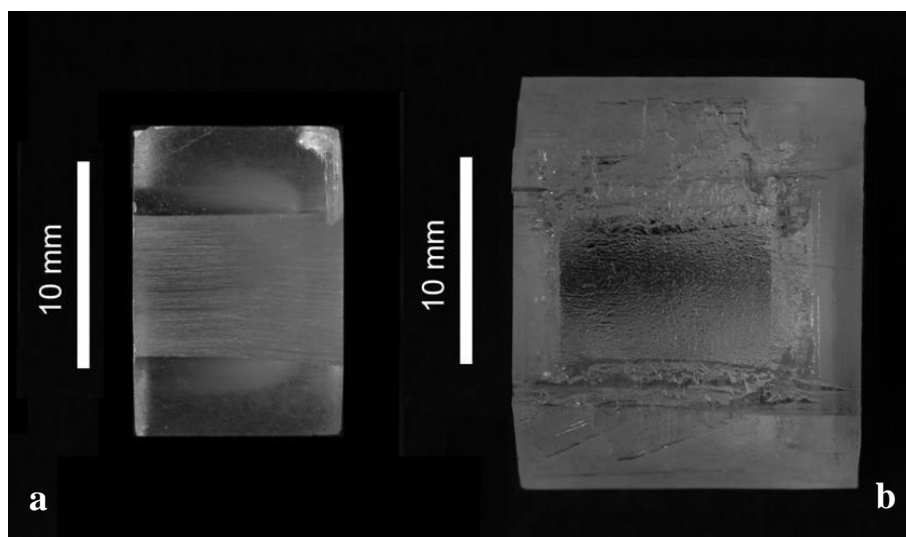


Figure V- 25 : Macrophotographie de la face (110) du cristal CTP3 reposant au fond du bécher avant (a) et après (b) 1150h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{HR} = 80\%$ ).

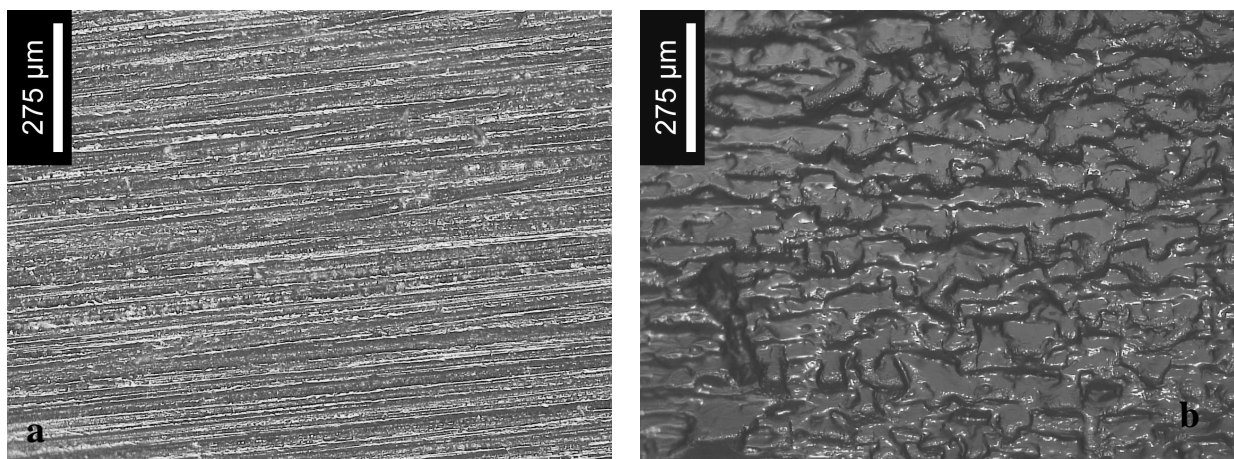


Figure V- 26 : Vue en microscopie photonique en lumière réfléchie du centre de la face basale avant (a) et après (b) 1150 h d'expérimentation ( $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{HR} = 80\%$ ).

L'observation en AFM n'a pas été possible car lors de la préparation du cristal, le cristal a éclaté.

D'après les observations de la face  $(\bar{1}\bar{1}0)$  et par analogie aux observations des faces d'un cristal en condition de dissolution, la face  $(\bar{1}\bar{1}0)$  du cristal s'est dissoute. L'augmentation de la dimension du cristal selon  $[110]$  correspond à la somme de la dissolution de la face  $(110)$  et à la croissance de la face  $(\bar{1}\bar{1}0)$ .

### V.3.2.5 Bilan de la potentielle mise sous contrainte du cristal par lui même

Dans les deux cas d'approche, lorsque la face ou l'arête sont parallèles à la plaque de verre, le cristal ne se met jamais lui-même sous contrainte. La vitesse de croissance décrit, dans les deux cas, deux régimes : un premier rapide et un second plus lent (Figure V-27).

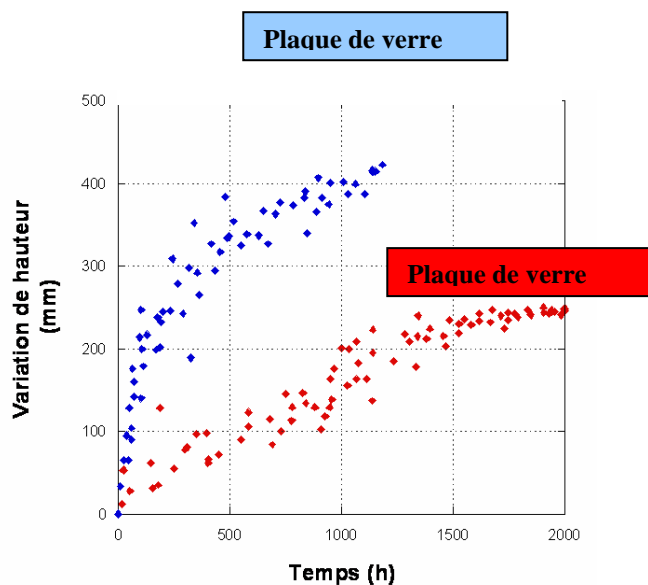


Figure V- 27 : Variation de hauteur de la face du cristal CTP1 lorsque la face est parallèle à la charge (en rouge) et variation de hauteur lorsque l'arête du cristal CTP3 est parallèle à la charge en bleu. La position finale de la plaque de verre est indiquée dans les deux expériences.

On note que, dans le premier régime, la vitesse de croissance dans la direction verticale de l'arête est 9 fois plus importante que la celle de la face (Figure V-27). En revanche, la vitesse de croissance de la face dans le premier régime ( $0,143.10^{-3} \text{ mmh}^{-1}$ ) est similaire à celle du second régime de l'expérience CTP3 où l'arête fait initialement face à la plaque de verre ( $0,150.10^{-3} \text{ mmh}^{-1}$ ). Ce second régime correspondrait donc à la croissance de la nouvelle face formée et visible en fin d'expérience.

Mais il faut noter qu'au bout de 1000h d'expérimentation, la face nouvellement formée du cristal CTP3 se situe à environ 0,275 mm au dessous de la plaque de verre alors que la face du cristal CTP1, elle, se situe à environs 0,085 mm au dessous de la plaque de verre.

Lorsque l'arête est parallèle, la diffusion est plus rapide ainsi la vitesse de croissance est plus rapide. En revanche l'impact de la diffusion sur la vitesse de croissance à l'approche de la charge n'a pas pu être mis en évidence car la nouvelle face se situe encore, à la fin de l'expérience à 0,235 mm de la plaque de verre \*\*\*\*\*.

## V.4 Situation de non équilibre et Vibrations

Dans toutes les expériences précédentes, le cristal exerce aucune pression sur la charge, si faible soit-elle, qui lui est directement ou non directement imposée. Le dernier modèle de Scherer (2004,) met en évidence l'importance d'une situation où le cristal n'est pas en équilibre mécanique. A cause de l'évaporation, des paquets de solution sont isolés de la solution environnante entre la contrainte et le cristal. La concentration dans ces paquets de solution va augmenter et de fortes sursaturations vont pouvoir être atteintes (cf chapitre I.3). Ce modèle permettrait d'expliquer le développement de pressions de cristallisation à l'intérieur de larges pores.

Afin de savoir si, dans une situation de non équilibre, un cristal de KCl est capable d'exercer une pression de cristallisation sur une charge qui lui est imposée, une expérience (CGC8.80%) de croissance d'un cristal contraint a été réalisée en immergeant et émergeant successivement la face sommitale du cristal. Cette expérience a été réalisée sur un cristal clivé contraint sur sa face sommitale par une plaque de verre à 20°C et 80% d'humidité relative. La variation de hauteur du cristal a été enregistrée *in-situ* pendant 1157h. La solution s'est évaporée pendant les 870 premières heures jusqu'à assèchement total de l'interface entre la face sommitale du cristal la plaque de verre. Le cristal a ensuite été à nouveau immergé par ajout de solution saturée.

### V.4.1 Situation de non équilibre : Variation de la hauteur du cristal

La hauteur du cristal ( $\Delta z$ ) a diminué de  $(25 \pm 0,4).10^{-3} \text{ mm}$  après expérience. Cette diminution est non linéaire, on peut distinguer plusieurs étapes lors de l'évaporation de la solution (Figure V-28).

Dans les différentes étapes citées ci-dessus, la face basale ( $00\bar{1}$ ) du cristal est toujours immergée dans la solution et un film de solution à l'interface est toujours présent.

En revanche la face sommitale (001) du cristal se trouve successivement immergée dans la solution, émergée et à nouveau immergée dans une solution initialement à saturation.

---

\*\*\*\*\* La face nouvellement formée (110) étant creuse il aurait fallu faire la mesure au niveau de ces bords et non le centre plus ou moins isolé de la solution.



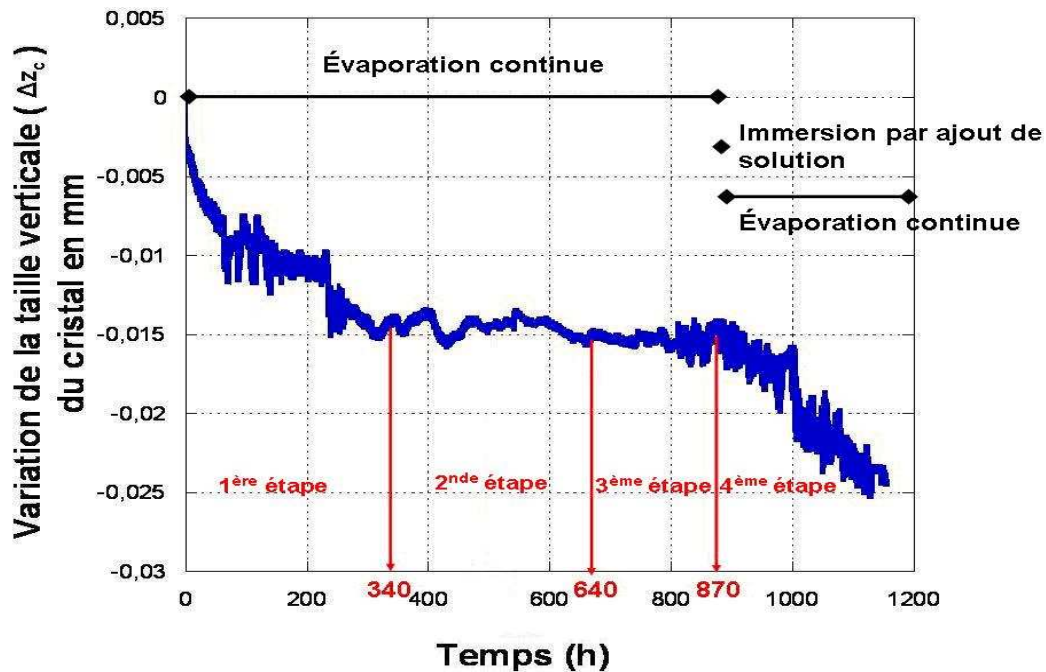


Figure V- 28 : Hauteur du cristal CGC8.80% mesurée *in-situ* à l'aide d'un palpeur incrémental pendant les 1157h d'expérimentation corrigée du fluage et des variations dues à l'appareillage ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $HR = 80\%$ ).

La première étape correspond aux 340 premières heures. L'interface entre la face sommitale et la plaque de verre est totalement immergée dans la solution qui se concentre par évaporation.

On y distingue deux régimes de diminution de hauteur, comme dans les expériences menées dans le chapitre 1.

- Les 60 premières heures correspondent au premier régime où la vitesse moyenne de diminution est de  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmh}^{-1}$ . Elle est importante à cause de la dissolution de la rugosité des faces contraintes (cf chapitre III). Au départ la solution est saturée, ce qui augmente la vitesse de diffusion de la matière dissoute comme nous l'avons montré dans le chapitre III.

Dans le second régime d'une durée de 280 heures, la vitesse de diminution est de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mmh}^{-1}$ . La vitesse est alors fonction de l'état de surface du cristal et de la vitesse de diffusion qui diminue (cf chapitre III et IV). La rugosité s'estompe au fur et à mesure de la dissolution réduisant la contrainte effective imposée. La vitesse de diffusion, contrôlée par le gradient de concentration entre le film de solution et la solution environnante est ralentie car la concentration de la solution environnante augmente par évaporation.

La seconde étape débute à la 340<sup>ème</sup> heure et termine à la 640<sup>ème</sup> heure.

- De la 340<sup>ème</sup> à la 490<sup>ème</sup> heure, un film de solution subsiste à l'interface face sommitale-plaque de verre, qui diminue jusqu'à être délimité par un ménisque qui a été observé. Ce ménisque est en contact avec l'air et sans contact avec la solution environnante à la 490<sup>ème</sup> heure. De la 490<sup>ème</sup> à la 640<sup>ème</sup> heure La vitesse de diminution de la hauteur est beaucoup plus faible. Elle est de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mmh}^{-1}$ . Il n'y a plus d'échange entre la face sommitale contrainte du cristal et la solution environnante. La quantité de solution présente à l'interface diminue par évaporation jusqu'à assèchement total apparent de l'interface entre la plaque de verre et la face sommitale du cristal.

- Pendant la troisième étape de l'expérience, de la 640<sup>ème</sup> heure à la 870<sup>ème</sup> heure, un contact solide-solide semble s'être établi entre la charge et la face sommitale<sup>††††††</sup>. La diminution de la hauteur du cristal ( $\Delta z_c$ ) est faible, la vitesse n'est plus que de  $8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mmh}^{-1}$ . Le soluté ne pouvant plus diffuser à travers le film entre la face sommitale et la plaque de verre, la variation de hauteur du cristal est seulement due à la dissolution de la face basale du cristal. Cette dissolution est très lente car la solution en contact avec la base du cristal est très concentrée.
- Lors de la quatrième étape, à partir de la 870<sup>ème</sup> heure jusqu'à la 1150<sup>ème</sup> heure, 20ml de solution saturée sont ajoutés pour immerger totalement le cristal. Le contact entre la face sommitale contrainte du cristal et la solution environnante est rétabli, la diffusion du soluté dissout vers la solution environnante est à nouveau possible. La vitesse de diminution de hauteur est alors de  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mmh}^{-1}$ . Cette vitesse est similaire à la vitesse de dissolution des cristaux grossièrement clivés obtenues dans les expériences réalisées dans le chapitre III.

On remarque que dans toutes les étapes le cristal ne croît jamais dans la direction [001] de la contrainte.

L'étape 3 de cette expérience, à partir de la 490<sup>ème</sup> heure, correspond au modèle décrit par Scherer (2004), car la face sommitale du cristal n'est plus immergée et la solution encore présente entre la plaque de verre et la face sommitale n'est plus en contact avec la solution environnante. Dans cette étape, le cristal continue de se dissoudre dans la direction de la contrainte à une vitesse moindre (qui est probablement due à la dissolution de la face basale). D'après ces résultats expérimentaux, même dans une situation de non équilibre, la face contrainte ne peut croître et exercer une pression de cristallisation contre une charge qui lui est imposée.

Dans chacune de ces étapes, la vitesse de diminution de hauteur du cristal varie à cause de la variation de la contrainte imposée, de la concentration du film interfacial et de la solution environnante, et de l'état d'immersion du cristal permettant des échanges avec la solution.

#### **V.4.2 Effet de la présence de vibrations sur le comportement du cristal dans la direction de la contrainte.**

L'expérience CGC8.80% exposée ci-dessus a été réalisée au CINaM<sup>\*\*\*\*\*</sup>, pendant les mois de juillet-août 2007 où des travaux de gros œuvres réalisés à côté du laboratoire ont provoqué de nombreuses vibrations.

Afin de comprendre l'effet des vibrations sur le comportement d'un cristal sous charge, les résultats de la vitesse de dissolution obtenue dans le chapitre III (expériences menées à 80% d'humidité relative et sans vibration) ont été pris comme référence (sans vibration).

Pour comparer les résultats, seules les 300 premières heures (durée des expériences du chapitre III) de l'expérience CGC8.80% exposée ci-dessus vont être prises en compte.

Le suivi au cours du temps montre que malgré les vibrations, la hauteur du cristal CGC8.80% diminue dans la direction de la contrainte (figure V-28). La diminution de hauteur dans les

---

<sup>††††††</sup> Le dispositif expérimental ne permet pas de voir si l'assèchement est complet ou si un petit film de solution délimité par un ménisque est encore présent.

<sup>\*\*\*\*\*</sup> CINaM : Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille

300 premières heures n'est pas linéaire et présente deux régimes de dissolution dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau V-10.

On remarque que dans le premier et le second régime, la vitesse de dissolution de CGC8.80% est 33% plus faible que la vitesse de dissolution de CGC1.80%.

Ces vibrations, très régulières, avaient lieu durant un tiers (soit 33%) de la journée.

	<b>Premier régime</b>		<b>Second régime</b>
	Durée (h)	Vitesse globale de diminution de la hauteur du cristal ( $\text{mm.h}^{-1}$ )	Vitesse de diminution de la hauteur du cristal ( $\text{mm.h}^{-1}$ )
Expérience avec vibrations : CGC8.80%	60	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$ R <sup>2</sup> = 0,82
Expérience sans vibrations : CGC1.80%	85	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$ R <sup>2</sup> = 0,99

**Tableau V- 10 : Caractéristiques des deux régimes de dissolution des cristaux CGC1.80% et CGC8.80% (T = 20°C, HR = 80%)**

D'après la comparaison des vitesses de dissolution et la durée des vibrations lors de la journée, il semblerait que pendant les périodes de vibrations le cristal ne se dissolvait pas, voire même croissait légèrement.

Les vibrations auraient provoqué la perte de contact sporadique entre la face du cristal et la charge (plaque de verre et fond du bécher). Ceci a pu permettre l'insertion de solution sursaturée par succion, sans nécessairement de diffusion entre la charge et les faces contraintes du cristal. Les faces sommitales et basales face étant transitoirement non contraintes et en présence d'une couche de solution sursaturée extraite du volume de la solution, la matière cristalline a pu précipiter sur ces faces.

## V.5 Discussion

Le comportement des cristaux soumis à de très faibles forces a été étudié dans des conditions de croissance en solution. Les mesures de variation des dimensions montrent que pour les mêmes conditions de température et d'humidité relative, la croissance de la base des faces latérales diminue avec l'augmentation de la force imposée sur la face basale.

Les mesures effectuées selon [001] révèlent une augmentation de la hauteur des cristaux libres de croître correspondant à la somme de la croissance de face sommitale et de la face basale. En revanche, l'augmentation de hauteur des cristaux posés contre le fond du bécher ne correspond qu'à la croissance de la face sommitale. La présence d'une contrainte telle que la plaque de verre va augmenter la solubilité des faces contraintes et va limiter l'accès du soluté à la face du cristal.

*Quelque soit la force imposée sur le cristal, aucune pression de cristallisation ne se développe par croissance du cristal contre une charge aussi faible soit elle. Ces résultats sont en accord avec les théories de la croissance cristalline, mais ne sont pas conciliables avec les résultats obtenus par Correns et Steinborn (1949).*

En effet, comme explicité dans le chapitre I, ces scientifiques observent la croissance d'un cristal contre une charge développant une force de cristallisation.

Malgré le manque d'information sur les paramètres environnementaux et leur contrôle, les expériences de Correns et Steinborn ont été utilisées afin d'expliquer la dégradation des roches par la cristallisation des sels dans les pores. A ce niveau, les paramètres environnementaux sont contrôlés par les conditions météorologiques (pluie, vent, température, humidité relative). Les sels peuvent provenir de différentes sources et pénètrent sous forme dissoute dans la porosité de la roche (dans l'eau de pluie, ou dans l'eau souterraine par remontée capillaire). Si les conditions climatiques le permettent, les cristaux, vont croître, dans de larges pores, jusqu'à arriver à une distance finie de la paroi du pore (situation de non équilibre décrite par Scherer, 2004). A partir de là, le cristal va exercer une pression, à travers un film de solution sursaturée présent grâce à une pression de disjonction positive. Les expériences réalisées avec un trépied (cf chapitre V-3), où la charge n'est pas directement appliquée sur le cristal, reproduisent de façon macroscopique la même situation que la croissance d'un cristal dans un large pore. Ces expériences montrent qu'un cristal cubique de KCl ne peut se mettre lui-même sous contrainte. Arrivé à une distance finie de la charge, la croissance du cristal diminue et s'arrête dans cette direction. Il est probable que ce ralentissement soit causé par la diminution de la diffusion du soluté vers la face du cristal. L'expérience réalisée par approche de l'arête, restée trop loin de la plaque de verre n'a pas permis de mettre en évidence l'impact de la diffusion de soluté lorsque l'arête est à quelques micromètres de la charge.

Le cristal ne repousse jamais la plaque de verre déposée sur le trépied, il est donc incapable de se mettre de lui-même sous les pressions de quelques Kg/cm<sup>2</sup> invoquées par Correns (1949).

Dans un large pore, il semble improbable qu'un cristal cubique puisse, par sa croissance, développer une contrainte contre la paroi (les faces non contraintes pouvant elles croître).

Selon le modèle théorique de Scherer (2004) (cf chapitre I.3), à cause de l'évaporation, des paquets de solution sont isolés de la solution environnante entre la contrainte et la face du cristal. La concentration dans les paquets de solution va augmenter et de fortes sursaturations vont être atteintes. Cette situation a été reproduite macroscopiquement. A l'inverse des prédictions du modèle de Scherer, le cristal n'a pas cru et aucune pression de cristallisation n'a été développée. Le cristal a continué à se dissoudre suivant la direction [001] jusqu'à assèchement total de la face sommitale. A partir de là, la hauteur du cristal n'a pratiquement plus diminué (seul la dissolution de la face basale a été enregistré).

Un cristal de KCl sous charge ne croît pas contre une contrainte extérieure, même dans une situation de non équilibre provoquée par évaporation.

La présence de vibrations lors de la réalisation d'une expérience de croissance du cristal CGC8.80% contraint par une plaque de verre, a mis en évidence l'importance de la perte de contact entre le cristal et la charge. Ce décollement permettrait à la solution sursaturée de s'infiltrer et au soluté de pouvoir précipiter. En effet, pendant les périodes de vibrations, la vitesse de dissolution a diminué. Ce paramètre environnemental non contrôlé par les promoteurs de la pression de cristallisation pourrait permettre d'expliquer la contradiction entre les résultats de cette étude et ceux obtenus par Becker et Day (1905), Tabber (1916) et Correns et Steinborn (1939).



## ***Conclusion générale et Perspectives***

Les expériences de Correns et Steinborn réalisées au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle montrent le développement d'une pression de cristallisation par croissance de cristaux contraints uniaxialement. Ce concept, pourtant très tôt infirmé, sert jusqu'à aujourd'hui de référence pour expliquer la dégradation des roches et des pierres d'œuvre par la pression de cristallisation des sels solubles. Ces résultats expérimentaux ne sont pas conciliables avec les théories actuelles de la croissance cristalline.

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement d'un cristal contraint par différentes charges, immergé en solution sursaturée, dans un environnement rigoureusement contrôlé, afin de mesurer la pertinence du concept de la force de cristallisation et de comprendre ce mécanisme d'altération des roches qui est la principale cause de dégradations des monuments historiques.

Les expériences de Correns et Steinborn (1939, 1949) ont été reproduites sur un cristal cubique de KCl en contrôlant les paramètres environnementaux influençant les cinétiques de croissance (température, humidité relative, sursaturation de la solution, charge imposée, isotropie et rhéologie du cristal). Dans un premier temps, la mise en place d'un protocole expérimental rigoureux a permis d'obtenir des mesures précises *in-situ* et *ex-situ* des variations des dimensions des cristaux dans toutes les directions (contrainte et non contraintes). Les paramètres environnementaux tels que la température et l'humidité relative ont été contrôlés *in-situ*, permettant de travailler à différentes sursaturations de la solution de KCl, déterminées en chaque fin d'expérience.

### **La reproduction des expériences réalisées au XX<sup>ème</sup> siècle par Correns et Steinborn (1939-1949)**

La reproduction des expériences de Correns et Steinborn (1939) montre qu'un cristal cubique de chlorure de potassium soumis à une charge se dissout dans la direction de la contrainte et croît dans les directions non contraintes. Ce comportement global du cristal est en accord avec les principes de la croissance cristalline. Le cristal va croître dans les zones de moindres contraintes, thermodynamiquement favorables.

La croissance des faces latérales non contraintes a permis de confirmer les conditions de croissance dans lesquelles ont été menées les expériences. La croissance latérale n'est pas uniforme, révélant la présence d'un gradient de concentration positif du haut vers le bas de la solution. Le faciès final trapézoïdal à base tronquée est déterminé d'une part par un gradient de concentration entraînant une croissance plus importante de la base des faces latérales et, d'autre part, par l'hétérogénéité de la répartition des contraintes.

Dans la direction de la contrainte, le déséquilibre engendré par l'application d'une charge (augmentation de la solubilité des faces contraintes) est rétabli par la dissolution des faces contraintes.

La dissolution se fait suivant deux régimes successifs. Un premier, pendant lequel la vitesse de dissolution est la plus rapide, qui est fonction de l'état de surface des faces contraintes des cristaux. En effet, la macrorugosité de surface réduit la surface de contact entre la charge et la

face du cristal, augmentant ainsi la contrainte et la vitesse de dissolution. Ce premier régime correspond donc à la dissolution de la macrorugosité de surface.

Durant le second régime, l'état de surface est encore un facteur déterminant jusqu'à ce que la surface de contact corresponde à la totalité de la surface des cristaux (Désarnaud *et al.*, 2008). Dans ce régime, les expériences réalisées à différentes sursaturations ont permis de montrer que la vitesse de dissolution est contrôlée, de façon prépondérante, par la concentration de la solution environnante. En particulier, la vitesse de dissolution est contrôlée par la diffusion du soluté dissout, depuis film interfacial vers la solution environnante, à travers les canaux formés en surface. Le flux de diffusion est linéairement corrélé au gradient de concentration, qui, pour une même charge, diminue lorsque la sursaturation dans la solution environnante augmente. La vitesse de dissolution diminue donc lorsque la sursaturation dans la solution augmente. En revanche aucune concentration seuil de la solution n'a été obtenue, correspondant à un état d'équilibre puis à la croissance du cristal dans la direction de la contrainte. De fait, la zone métastable du KCl, la zone de croissance sans apparition spontanée de germes est très étroite et ne supporte qu'une faible sursaturation. Dans les expériences réalisées à 40% la nucléation spontanée de germes a fait chuter la sursaturation de la solution.

L'utilisation de charges très faibles a montré que même sous leur propre poids, les cristaux semblaient se dissoudre sur leurs faces basales.

L'accessibilité à la face de la solution sursaturée est aussi un facteur essentiel à la croissance des cristaux, car lorsque le cristal n'est pas contraint mécaniquement, il croît dans les trois directions de l'espace.

Malgré les expériences réalisées en induisant la plaque de verre de PDMS (polydiméthylsiloxane, composé hydrophobe) (cf Annexe VII) l'influence des propriétés de surface de la charge n'a pas pu être mise en évidence à cause des propriétés adhésives et collantes de ce produit. En revanche, ces expériences ont montré l'importance de la présence d'un film de solution interfacial entre la charge et la surface du cristal pour toutes variations de la hauteur (dissolution ou croissance) du cristal. Si aucun film de solution n'est présent, il n'y aura pas de variations.

Dans toutes les expériences réalisées, quelque soit la force imposée et la sursaturation de la solution, le cristal se dissout toujours dans la direction de la contrainte. Il ne repousse jamais la charge qui lui est imposée sur la face sommitale. Il ne développe pas de force de cristallisation par croissance verticale à partir des arêtes de la face basale comme observée par Lavalley (1853), Becker & Day (1905) et Taber (1916). En effet, aucune face basale creuse ne s'est formée lors des expériences, la croissance des faces latérales se fait parallèlement à elles-mêmes et la surcroissance se trouve en retrait par rapport à la face basale originelle.

### **De la force de cristallisation des sels solubles à la dégradation des roches**

D'après les modèles récents développés pour expliquer la dégradation des roches, les sels pénètrent sous forme dissoute dans la porosité du matériau. En fonction des conditions climatiques ils croissent, se mettent sous contrainte et exercent une « pression » contre la paroi du pore, détériorant le matériau. Les résultats expérimentaux de cette recherche montrent qu'un macro cristal de KCl ne peut se mettre lui-même sous contrainte. Il va croître jusqu'à arriver à une distance finie de la contrainte, la vitesse de croissance diminuant jusqu'à devenir nulle. Ce ralentissement semble être induit par le ralentissement du flux de diffusion

vers la face s'approchant de la charge. Il semble donc improbable que, dans un large pore, un cristal cubique de KCl puisse exercer une pression sur les parois lors de sa croissance.

Dans les modèles théoriques récents, de fortes pressions de cristallisation sont transitoirement développées dans des conditions environnementales permettant la présence de paquets de solution discontinus déconnectés de la solution environnante (situation de non équilibre Scherer, 2004). Les résultats obtenus par assèchement de la face sommitale montrent que lorsque des paquets de solution sont présents à l'interface, le cristal continue de se dissoudre à des vitesses moindres et lorsque l'assèchement est total, la diminution très faible de hauteur semble correspondre à la dissolution de la face basale.

Ces modèles théoriques ne rendent pas compte de la réalité expérimentale, même pour des conditions climatiques spécifiques.

Tous les résultats expérimentaux obtenus ici sont cohérents avec les grands principes de la croissance cristalline, mais en contradiction avec les prédictions du modèle de Correns et Steinborn (1939-1949). Malgré des sursaturations suffisantes, les cristaux de KCl se dissolvent sous le poids de la charge imposée. Des biais expérimentaux peuvent être à l'origine de résultats erronés obtenus par Correns et Steinborn. L'appareillage de Steinborn et Correns avaient tendance à fléchir, aucune indication n'est donnée sur leur 0 de référence, et les paramètres environnementaux n'ont pas été contrôlés. Ces scientifiques n'ont pas tenu compte des possibles vibrations du système qui influencent le comportement du cristal dans la direction de la contrainte. En effet, la perte de contact sporadique entre le cristal et la charge aurait pu permettre l'insertion du soluté et sa précipitation sur les faces contraintes du cristal sans nécessité de diffusion.

L'équation de Correns ainsi que les modifications réalisées par Flatt (2002) et Steiger (2005) et les modèles théoriques récents ne rendent pas compte de la réalité expérimentale.

La force linéaire de cristallisation développée par un cristal de KCl contre son environnement est thermodynamiquement et cinétiquement défavorable. Il semble donc improbable que les dégradations observées par la croissance de KCl dans les matériaux poreux puissent être induites par « Pression de cristallisation ». En revanche l'altération pourrait être expliquée par les deux autres mécanismes désignés dans la littérature comme *l'expansion thermique différentielle* et *l'expansion hygrique différentielle*.

- La *dilatation thermique différentielle* est un autre mécanisme proposé en 1968 par Cooke et Smaley. La différence de coefficient d'expansion thermique entre les sels (plus important) et de la roche (plus faible) serait la cause des altérations<sup>\*\*\*\*\*</sup>.

Alors que certains auteurs valident cette théorie (Johannessen *et al.*, 1982, Larsen & Nielsen, 1990, Cooke *et al.*, 1993), d'autres (Goudies, 1974, Flatt, 2002b) réfutent ce mécanisme comme étant la principale cause de dégradation. En effet, Flatt observe, dans ces expériences, de sérieuses altérations sur des échantillons de pierre alors que la température est macroscopiquement constante (20°C). Ce mécanisme ne permettrait pas, à lui seul, d'expliquer la dégradation des matériaux par la cristallisation des sels.

- *l'expansion hygrique différentielle*. Ce mécanisme est proposé par Wendler & Ruckert-Thumbling (1992) puis Sneath (1997) pour des grès contenant des argiles. Ils montrent expérimentalement que le comportement hygrique d'un grès contenant des argiles

---

\*\*\*\*\* Le chlorure de sodium, entre 0°C et 100°C a une expansion de volume de 0.5% alors que dans les mêmes conditions, les granites et les calcites ont une augmentation de leur volume de 0.2%. (Winckler, 1994).



réactives est irréversiblement modifié par la présence de sels solubles (chlorure de sodium, sulfate de magnésium et nitrate de calcium). Lorsque des sels sont présents, les grès se dilatent à basse humidité relative et se contractent à humidité élevée. Les grès ne présentant pas de sel ont un comportement inverse lorsque l'humidité relative varie.

Au sein d'une même roche, il y a des zones contaminées et non contaminées par les sels (comme il a souvent été observé dans les matériaux altérés où les sels se concentrent à la surface d'évaporation). Des forces de cisaillement vont être générées entre les deux zones lors des changements climatiques. Ces tensions peuvent à terme provoquer le détachement de la zone riche en sel, dégradant ainsi le matériau.

La contraction observée serait due à la dissolution des sels et au relargage des tensions accumulées lors de cristallisations antérieures (Lubelli, 2004,2006). En revanche, aucune explication définitive n'a été donnée pour la dilatation des échantillons lors de la période de basse humidité relative. La dilatation pourrait être due soit à la cristallisation des sels dans les pores soit à la formation d'un film de sel qui adhérerait fortement aux grains constitutifs du matériau et les pousserait lors de la croissance (Puhlinger, 1996).

Plus récemment, le même comportement a été observée sur des briques argileuses riches en NaCl (Wendler, 2002) et sur des mortiers (Lubelli, 2006) ne présentant pas d'argiles réactives.

Malgré certaines lacunes, ce mécanisme permettrait d'expliquer l'absence de sels à l'arrière d'écailles détachées lors de l'altération.

## **Perspectives**

Un certain nombre d'hypothèses émises à l'issue de ce travail pourraient être vérifiées expérimentalement. Les propriétés de surface de la charge semblent jouer un rôle essentiel dans le développement d'une pression de cristallisation. Il serait intéressant de reconduire les expériences en utilisant une charge ayant des propriétés hydrophobes. Des tests pourraient être réalisés en enduisant la surface de la plaque de verre avec de l'alkylfluorosilane, dont les propriétés non-mouillantes et hydrofuges permettraient de mettre en lumière l'influence des énergies de surface sur la croissance d'un cristal sous charge. En effet, les expériences réalisées avec du PDMS n'ont pas abouti à cause des propriétés adhésives de ce dernier.

Il serait utile de reconduire les expériences avec différents sels reconnus comme agents de dégradation des monuments. D'une part avec un sel ayant une zone métastable plus large, afin de voir si pour une certaine concentration de la solution, le flux de diffusion entre le film interfacial et la solution environnante peut devenir nul et un équilibre peut être atteint ; d'autre part avec un cristal d'un sel ayant des propriétés anisotropes afin d'estimer l'influence des énergies de surface des faces du cristal dans la vitesse de dissolution des faces contraintes.

L'approche principalement qualitative de ce travail pourrait être complétée par une approche plus quantitative. Il serait intéressant de quantifier la variation de solubilité en fonction de la pression effective imposée sur la surface d'un cristal afin d'estimer l'effet de la contrainte. La connaissance précise de la surface de contact entre la charge et la face du cristal est alors indispensable. Les mêmes expériences pourraient être réalisées sous microscopie à contraste de phase. Les indices de réfraction du KCl solide, d'une solution saturée de KCl et du verre étant différents, l'évolution de la surface de contact en fonction de la pression effective pourrait être observée et quantifiée.

Enfin, cette approche expérimentale du concept de pression de cristallisation pourrait être complétée par une approche théorique, en introduisant les propriétés rhéologiques des

cristaux qui sont d'une grande importance car les cristaux ioniques ont de forte tendance à fluer sous l'action d'une charge.

## ***Bibliographie***

- Alcantar N., I. J., Boles J. (2003). "Forces and ionic transport between mica surfaces: Implication for pressure solution." *Geochimica et Cosmochimica acta* **67**: 1289-1304.
- Arnold, A. (1984). "Determination of mineral salts from monuments." *Studies in conservation* **29**(3): 129-138.
- Arnold, A., Zehnder, K. (1990). "Salts weathering on monuments". The conservation of monuments in the Mediterranean Basin: The influence of the coastal environment and salt spray on limestone and marble.
- Becker, G. F., Day A. L. (1916). "Note on the linear force of growing crystals." *Journal of geology* **4**: 313-333.
- Becker, G. F., Day, A. L. (1905). "The linear force of growing crystals." *Proceedings of the Washington Academy of Sciences* **VII**: 283-288.
- Benavente, D., Garcia del Cura, M. A., Fort, R. (1999). "Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone." *Journal of crystal. growth* **204**: 168-178.
- Bennama, P. (1967). "Interpretation of the relation between the rate of crystal growth from solution and the relative supersaturation at low supersaturation." *Journal of crystal growth* **1**: 287-292.
- Bérest, P., Blum, P., Charpentier, J., Gharbi, H., Valès, F. (2004). "Fluage du sel gemme sous très faible charges." *Comptes. Rendus. Geosciences* **336**: 1337-1344.
- Binning, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). "Atomic Force Microscopie." *Physical. Review. Letters* **56**(9): 930-933.
- Bliznakov, G., Kirkova, E., Nikolaeva, R. (1971). "A study of the rate controlling stage of the process of crystal growth in solution." *kristall und Techniks* **33**: 6.
- Boettler, J. L. and W. D. Compton (1968). "Luminescent Excitation Spectra of F and M Centers in KCl." *Physical Review* **173**(3): 844.
- Boistelle, R. (1985). *Concept de la cristallisation en solution*.
- Boistelle, R., Doussoulin, A. (1976). "Spiral growth mechanisms of the (110) faces of octacosane crystals in solution." *Journal of crystal growth* **33**: 335.
- Bradley, W. C., Hutton, J. T., Twidale, C.R. (1978). "Role of the salts in the development of granitic tafoni, south Australia." *Journal of Geology* **86**: 647-654.
- Bresme, F., Camara L., G. (2006). "Computer simulation studies of crystallization under confined conditions." *Chemical Geology* **230**: 197-206.
- Bridgman, P. W. (1925). *American Academy of Arts and Sciences* **60**: 303-383.
- Brugger, C., Enjalbert, P., Simon, P. (2003). "Photoélasticité."
- Bruhns, W., Mecklenburg, W. (1913). "Über die sogenannte "Kristallisationskraft"." *Jahresbericht des niedersächsischen geologischen vereins* **6**: 92-115.
- Buckley, H. E. (1961). *Crystal growth*. J. w. Sons. London, John Wiley & Sons: 571.
- Charola, A., E., Pühringer, J. (2005). "Salts in the deterioration of porous materials: a call for the right question". *Restoration of buildings and monuments: an international journal* **11** (6): 433-442
- Charola, A., E. (2000). "Salts in the deterioration of porous materials: an overview." *Journal of the American Institute for Conservation* **39**: 327-343.
- Cooke, R. U., Smalley, I.J. (1968). "Salt weathering in deserts." *Nature* **220**: 1226-1227.
- Cooke, R. U., Warren, A., Goudie, A. (1993). *Desert Geomorphology*. UCL. Press. London.
- Correns C., W. (1949). "Growth and dissolution of crystals under liner pressure." *Discussions of the faraday society* **5**: 267-271.

- Correns, C. W. (1926). "Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft." Sitzungsberichte der preussischen akademie der wissenschaften **11**: 81-88.
- Correns, C. W., Steinborn, W. (1939). "Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft." Zeitschrift für kristallographie **101**: 117-133.
- Coussy, O. (2006). "Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt". Journal of the mechanics and physics of solids **54** (8): 1517-1547.
- Cox, L. G., Paterson, M. S. (1991). "Experimental dissolution-precipitation creep in quartz aggregates at high temperature." Geophysical. Research. Letters. **18**: 1401-1404.
- Czochralsky, J. (1918). Zeitschrift für Physikalische Chemie. **8**: 184-190.
- De Boer, R., B. (1977a). "On the thermodynamics of pressure solution - intercalation between chemical and mechanical forces." Geochimica et Cosmochimica acta **41**: 249-256.
- De Boer, R. B., Nagtegaal, P. J. C., Duyvis, E. M. (1977b). "Pressure solution experiments on quartz sand." Geochimica et Cosmochimica acta **41**: 257-264.
- Den Brock, B. (1998). "Effect of microcracking on pressure -solution strain rate: the Gratz grain-boundary model." Geology **26**: 915-918.
- Den Brock, B., Morel, J (2001). "The effect of elastic strain on the microstructure of free surfaces of stressed minerals in contact with an aqueous solution." Geophysical. Research. Letter. **28**: 603-606.
- Denk, E. G., Botsaris, G. D. (1970). "Mechanism of potassium alum crystal growth from solution." Journal of crystal growth **6**: 241-244.
- Desarnaud, J., Bromblet, P., Vallet, J. V., Baronnet, A., Grauby, O. 2008. « Crystal growth under mechanical constraint : new experimental results using KCl » Proceedings from the International conference on "Salt weathering on buildings and stones sculptures", 22-24 october, Copenhagen, Denmark pp103-113
- Durup, G., Desgree, P. (1995). « Comportement du sel *in-situ* sous des pressions très élevées ». International Gas Research Conference, Cannes.
- Duttlinger, W., Knöfel, D. (1993). Salzkristallisation und Salzsadensmechanismen. Jahresbericht Steinzerfall—Steinkonservierung, Ernst & Sohn Verlag, : 197-123.
- Dysthe, D. K., Podladchikov, Y., Renard, F., Feder, J., Jamtveit, B. (2002). "Universal Scaling in transient creep." Physical Review Letters **89**: 246102-1 - 246102-4.
- Dysthe, D. K., Renard, F., Feder, J., Jamtveit, B., Peakin, P., Jossang T. (2003). "High-resolution measurements of pressure solution creep." Physical Review E. **68**: 011603-1 011603-13.
- Evans, I. S. (1970). "Salt crystallization and rock weathering." Revue de geomorphologie dynamique **19**: 153-177.
- Fick, A. (1855). "Ueber Diffusion." Annalen der Physik und Chemie **170**(1): 59-86.
- Flatt, R. J. (2002). "Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated." Journal of crystal growth **242** (3-4): 435-454
- Flatt, R. J., Scherer, G., W. (2002b). "Hydration and Crystallization Pressure of Sodium Sulfate: A Critical Review". In Materials issues in arts and archaeology VI, Boston, 26-30 November 2001. Warrendale, USA: Materials Research Society. 29-34
- Flatt, R. J., Steiger, M., Scherer, G., W. (2007). "A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure." Environmental Geology **52** (2): 187-203.
- Foucault, A., Raoult, J. F. (2001). Dictionnaire de géologie. DUNOD. paris, Masson.
- Gal, D., Nur, A. (1998). "Elastic strain energy as a control in the evolution of asymmetric pressure-solution contacts." Geology **26**: 663-665.
- Garrels, R. M., Christ, C. L., (1967). Equilibre des minéraux et leurs solutions aqueuses. Monographie de chimie minérale. Gauthier-Villars. Paris: 335.

- Garside, J. (1976). "Kinetics of crystallization from solution". *Crystal growth and materials*. Amsterdam: 483-513.
- Gibbs, J., W. (1876). "On the equilibrium of heterogeneous substances." *The scientific Paper of J. Willard Gibbs* Longmans, greens, Toronto, Ont **1**: 55-349.
- Golstrein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., Lyman, C. E., Joy D. C., Lifshin, E., Sawyer L., Michael J. R. (2003). "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers: 689.
- Goudie, A. (1974). "Futher experimental investigation of rock weathering by salt and by other mechanical process." *Zeitschrift für Geomorphologie Supplementband* **21**: 1-12.
- Goudie, A., Viles, H. (1997). *Salt weathering Hazards*. Chichester: John Wiley..
- Gratz, A.J. (1991). "Solution-transfer compaction of quartzites: progress toward a rate law". *Geology* **89**: 4298-4312
- Greenspan, L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solution." *Journal of research of the national bureau of standards (US)* **81**(1): 89-96.
- Grover, D. W., Nicol, J.M (1940). "The vapour pressure of glycerin solutions at 20° C." *Journal of the Society of Chemical Industry* **59**: 175-177.
- Hammeker, C. (1993). *Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en oeuvre*. PhD Géologie -Pétrophysique. Strasbourg, Université Louis pasteur de strasbourg: 254.
- Haneveld, H. B. K. (1971). "Growth of crystals from solution: rate of growth and dissolution of KCl." *Journal of crystal growth* **10**: 111-112.
- Hartman, P. (1963). "Structure, growth and morphology of crystals." *Zeitschrift für Kristallographie* **65**: 119.
- Hartman, P. (1973). « Le côté cristallographique de l'adsorption vu par le changement de faciès ». *Adsoption et croissance cristalline*. cnrs. paris: 477-513.
- Heijna, M. C., Poodt, P. W. G., Tsukamoto, K., DeGrip, W. J., Christianen, P. C. M., Maan, J. C., Hendrix, J. L. A., Enkevort, W. J. P., Vlieg, E. (2007). "Magnetically controlled gravity for protein crystal growth." *Applied. Physics. Letters*. **90**: 264105-1 - 264105-3.
- Hersh, H. N. (1966). "Proposed Excitonic Mechanism of color-center formation in alkali halides." *Physical.Review.Letters* **148**(2): 928-932.
- Hickman, M. J. (1970). "Measurement of humidity, National Physical Laboratory notes." *Applied Sciences* **4**: 31.
- Hickman, S. H., Evans, B. (1991). "Experimental pressure solution in Halite,1 The effect of grain/interphase boundary structure." *Journal of the Geological. Society of London* **148**: 549-560.
- Ismailov, A. F., Myerson, A., S. (1995). "Concentration dependence of solution shear viscosity and solute mass transport diffusivity in crystal growth from solution." **52**: 805-812.
- Johannesson, C. L., Feiereisen, J. J., Wells, A.A. (1982). "Weathering of ocean cliffs by salt expansion in mid-latitude coastal environment " *Shore and Beach* **50**: 26-34.
- Kamb, W. B. (1961). "The thermodynamic theory of non hydrostatically stressed solids." *Journal of the geophysical research* **66**: 259-271.
- Kern, R., Weisbrod, A. (1964). *Thermodynamique de base pour minéralogistes pétrographes et géologues*. Paris.
- Kim, K. J., Mersmann, A. (2001). "Estimation of metastable zone width in different nucleation processes." *Chemical Engineering Science* **56**: 2315 - 2324.
- Koehn, D., Malthe-Sorensen, A., Passchier, C., W. (2006). "The structure of reactive grain-boundaries under stress containing confined fluids." *Chemical Geology* **230**: 207-219.

- König, A., Emons, H., H. (1987). "Kinetics of crystallization of potassium chloride from aqueous solutions at 30°C." *Crystal. Research and Technology*, **22**: 199-207.
- Kopp, H. (1855). "Über die bildung von krisyallen mit kernen." *Annalen der chemie pharmacie* **94**: 124.
- Kyropoulos, S. (1930). *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **63**: 849-854.
- Langer, M. (1981). "The rheological behavior of rocksalt". First. Conference of Mechanism. Behavior of salt, Germany, Trans Tech Publications.
- Larsen, K. P., Nielsen., C.B. (1990). "Decay on bricks due to salt." *Materials and strucures* **25**: 16-25.
- Laurent, J. F. (1958). "La déformation plastique dans les cristaux ioniques." *Le journal de physique et du radium* **19**: 602.
- Lavalle, J. (1853). "Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire." *Comptes . Rendus. Academie des. Sciences.* **36**: 493-495.
- Lehner, F. K. (1995). "A model for intergranular pressure solution in open systems." *Tectonophysics* **245**: 135-170.
- Lubelli, B., Van Hees, R. P. J., Groot, C. W. P. (2006). "Investigation on the behaviour of a restoration plaster applied on heavy salt loaded masonry." *Construction and building materials* **20**(691-699).
- Lubelli, B., Van Hees, R. P. J., Groot, C. W. P. (2006). "Irreversible dilatation of NaCl contaminated lime-cement mortar due to crystallization cycles." *Cement and concrete research* **36**: 678-687.
- Lubelli, B., Van Hees, R. P. J., Larbi, J. (2005); "Influence of brick properties on salt crystallization damage". *Restoration of buidings and monuments:an international journal* **11** (2):87-96
- Lubelli, B., Van Hees, R. P. J., Brocken, H. J. P. (2004). "Experimental research on the hygroscopic behaviour of porous specimen contaminated with salts." *Construction and Building Materials* **18**(5): 339-348.
- Mersmann, A., Bartosch, K. (1998). "How to predict the metastable zone width." *Journal of crystal growth* **183**: 240-250.
- Mertz, J. D. (2007). *Altération des matériaux du patrimoine: influence des contaminants et de la nature des substrats.* 18<sup>ème</sup> Journées Scientifiques de l'Environnement. Créteil, Hôtel de Département.
- Mottershead, D. N. (1982). "Coastal spray weathering of bedrock in the supratidal zone at East Prawle, South Devon." *Field Studies* **5**: 663-684.
- Mullin (1972). "Crystallization", Butterworths Oxford.
- Mullin, J. W. (1993). "Crystallization". Third edition. Butterworth. Oxford.
- Mustoe, C. E. (1982). "The origine of the honeycomb weathering." *Bulletin of the Geological Society of America* **93**: 108-115.
- Muttoni, A., Croset, P.A., (2004). "L'art des structures: Une introduction des structures en architecture ». PPUR Presses polytechniques: 272.
- Nielson, A. E., Toft, J. M. (1984). "Electrolyte crystal growth kinetics." *Journal of crystal growth* **67**: 278.
- Nyvlt, J., Rychly, R., Gottfrid, J., Wurzelova, J., (1970). "Metastable zone width of some aqueous solutions." *Journal of crystal growth* **6**: 151-162.
- Onuma, K. T., K. Sunagawa, I. (1989). "Measurements of surface supersaturations around a growing K-alum crystal in aqueous solution." *Journal of cystal growth* **98**(3): 377-383.
- Paterson, M. S. (1973). "Nonhydrostaic thermodynamics and its geologic applications." *Reviews of geophysics and space physics* **11**: 355-389.

- Perrin, H. (1996). « Méthodes d'inter férométrie et de microscopie confocale en lumière polychromatique appliquées à la profilométrie optique ». Besançon, université de Besançon: 138.
- Pitzer, K. S. (1973). Journal of physic and chemistry **77**: 268.
- Pitzer, K. S. (1991). "Ion interaction approach: theory and data correlation". Activity coefficients in electrolyte solutions. P. KS, CRC Press, Boca Raton: 75-153.
- Prebble, M. M. (1967). "Carvernous weathering in the Taylor Dry Valley, Victoria Land, Antartica." Nature **216**: 1194-1195.
- Price, C. A. (1996). Stone conservation: an Overview of Current Research. T. G. institute. santa monica.
- Purhinger, J. (1996). "Deterioration of materials by hydraulic pressure in salt water systems- an outline model". Proc. of the 8th International Congress on Deterioration and conservation of Stone.
- Qian, R. Y., Fang, X. S., Wang, Z. K. (1989). "Supersaturation and crystallization kinetics of potassium chloride." Industrial & engineering chemistry research **28**: 844-850.
- Raj, R. (1982). "Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid-phase." Journal of Geophysical. Research **87**: 4731-4739.
- Renard, F., Park, A., Ortoleva, P., Gratier, J., P. (1999). "An integrated model for transitional pressure solution in sandstones." Tectonophysics **312**: 97-115.
- Revil, A. (2001). "Pervasive pressure solution transfert in a quartz sand." Journal of Geophysical Research **106**: 8665-8686.
- Riecke, E. (1894). "Ueber des Gleichgewicht zwischeneinem festen, homogen deformirten Korpen und einer flussigen Phase, insbesondere uber die depression des Schmelzpunctes durch eiseitige Spannung " Nachrichten von der (koniglichen) gesellschaft der wissens: 278-284.
- Rijniers L., A., C. Magusin P., M., M., *et al.* (2004). "Sodium NMR relaxation in porous materials." Journal of magnetic resonance **167**: 25-30.
- Robert, C., Melvin, J. A. (1986). Handbook of chemistry and physics 76th Editions  
Handbook of chemistry and physics. C. p. B. Raton. Florida.
- Robinson, R. A., Stokes, R. H. (1959). "Electrolyte Solutions". edition, Courier Dover publication: 571
- Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E. (1999). "Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern." Earth Surface Processes and Landforms **24**: 191.
- Sarig, S., Glasner, A. Epstein, J.A., Eidemann, N. (1977). "Growth of potassium chloride crystals " Journal of crystal growth **39**(2): 255-266.
- Scherer, G. W. (2004). "Stress from crystallization of salt." Cement Concrete Research **34**(9): 1613-1624.
- Scherer G., W. (2000). Stress from crystallization of salt in pores. In Proceedings of the 9th International. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 19-24 june 2000. New York : Elsevier Science Publishing. 187-194
- Scherer, G. W. (1999). "Crystallization in pores." Cement and concrete research **29** (8): 1347-1358.
- Selwitz, C., Doehne, E., (2002). "The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone." Journal of cultural heritage :205-216.
- Shlichta, P. J. (1986). "Feasibility of mapping solution properties during growth of proteins crystals." journal of crystal growth **76**: 656.
- Simon, B. (1978). "Kinetics of the growth and dissolution of sodium chlorate in diffusion and convection regimes." Journal of crystal growth **43**: 640.

- Snethlage, R., Wendler, E. (1997). "Moisture cycles and sandstone degradation. Saving our architectural heritage: The conservation of Historic Stone Structure". R. S. N.S. Baer. Chichester, Wiley: 7.
- Spiers, C. J., Schutjens, P. M. T. M. (1995). "Densification of crystalline aggregates by fluid phase diffusional creep. Deformation Processes in Minerals", *Ceramics and Rocks*. D. J. Barber, Meredith, P.D. Boston, Unwin Hyman: 334-353.
- Spiers, C. J., Schutjens, P. M. T. M., Brzesowsky, R. H., Peach, C. J., Liezenberg, J. L., Zwart, H. J., (1990). „Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rocksalt by pressure solution". *Deformation Mechanisms: Rheology and Tectonics*. R. a. R. Knipe, E. H. **54**: 215-227.
- Steiger, M. (2005). "Crystal growth in porous materials I The crystallization pressure of large crystals." *Journal of crystal growth* **282**: 455-469.
- Steiger, M. (2005b). Crystal growth in porous materials: influence of supersaturation and crystal size. T. Francis. London, *Heritage, Weathering and conservation* **1**: 245-251.
- Sunagawa, I., Tsukamoto, K., Maiwa, K., Onuma, K. (1995). "Growth and perfection of crystals from aqueous solution: Case studies on barium nitrate and K-alum." *Progress Crystal growth and characterization of Materials*, **30**: 153-190.
- Taber, S. (1916). "The growth of crystals under external pressure." *American journal of science* **41A**: 532-557.
- Taber, S. (1917). "Pressure phenomena accompanying the growth of the crystals." 297-230.
- Tengler, M. (1983). "Einfluß von Temperatur, übersättigung und Anströmgeschwindigkeit auf das Kristallwachstum aus Lösungen." *Chelie Ingenieur Technik - CIT* **55(9)**: 730-731.
- Thomson, J. (1860-1862). "On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of forms crystal". *Proceedings of the Royal Society of London* **11**: 472-481
- Titiz-Sargut, S., Ulrich, J. (2002). "Influences of Additives on the Width of Metastable Zone of Potassium Alum". In the 15th International Symposium on Industrial Crystallization, ISIC 15, Sorrento.
- Tsui, N., Flatt, R. J., Scherer, G.W. (2003). "Crystallization damage by sodium sulfate." *Journal of cultural heritage* **4**: 109-115.
- Verma, S., Shlichta, P.J. (2008). "Imaging techniques for mapping solution parameters, growth rate, and surface features during the growth of crystals from solution." *Progress in crystal growth and characteriation of materials* **54**: 1-120.
- Von Konow, T. (2001). "Mechanisms of brick deterioration due to salt: new results on salt behaviour from in-situ studies at the Suomenlinna fortress in Finland". *Restoration of buildings and monuments: an international journal* **7 (6)**: 675-688
- Weast, W. C. (1980). *Handbook of chemistry and physics*. C. Press. **13**: 22-24.
- Wellman, H. W., Wilson, A. T. (1968). "Salt weathering or fretting. In *Encyclopedia of geomorphology*. Stroudsburg, OSA: Dowden, Hutchinson & Ross. 968-970
- Wellman, H. W., Wilson, A. T. (1965). "Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal an arid environments". *Nature* **205**: 1097-1098
- Wendler, E. (2002). "Laboratory measurement on salt-loaded brick samples in periodically changing climate conditions". *The Study of salt Deterioration Mechanisms*. T. V. Konow. Helsinki, Finland: 81-87.
- Wendler, E., Ruckert-Thumbling, R. (1992). „Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbefrachteten sandstein unter hyfrischer Wechselbelastung". *Proceedings. in the third international colloquium on materials Science and restoration*.
- Weyl, P. K. (1959). "Pressure solution and force of crystallization. A phenomenological theory." *Journal of geophysical research* **64**: 2001-2025.



- Williams, R. B. G., & Robison, D. A. (1981). "Weathering of sandstone by the combined action of frost and salt." *Earth Surface Processes and Landforms* **6**: 1-9.
- Winkler, M., E. (1994). *Stone in Architecture*. Springer-Verlang. Berlin.
- Winkler, M., E., Singer, C. P. (1972). "Crystallization pressure of salts in stone and concrete." *Geological society of american bulletin* **83**: 3509-3514.